

Strukturelle Charakterisierung
Chromchalkogenid-basierter Thermoelektrika
mittels
Transmissionselektronenmikroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der
Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Hendrik Groß

Kiel 2021

Erstgutachter:	Prof. Dr. Lorenz Kienle Technische Fakultät der CAU Kiel
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Rainer Adelung Technische Fakultät der CAU Kiel
Datum der mündlichen Prüfung:	07.06.2021
Zum Druck genehmigt:	07.06.2021

Die Brauchbarkeit einer Methode zeigt sich am besten durch ihre Anwendung.

- Anders Ångström, 1861 -

Abstract

Structural investigations on the chromium sulphides Cr_2S_3 , Cr_3S_4 as well as NiCr_2S_4 have been performed as part of the research project *Chromium Chalcogenide-based Thermoelectrics*, funded by the German Research Foundation (DFG). This thesis focuses on macroscopic to nanoscopic characterisations of the respective compounds via scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), both of which were facilitated by the establishment of suitable methods of sample preparation. The investigated chromium sulphides classify as *thermoelectrics*, a group of semiconducting compounds that can generate a voltage from an applied thermal gradient via the *Seebeck* effect.

In the beginning of the research project, a suitable densification method for Cr_2S_3 was developed in collaboration with the Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques IPM in Freiburg. Field-assisted sintering technique (FAST) could be successfully adapted to the properties of the material by applying a high heating rate and short dwell time at overall reduced maximum temperatures. These parameters facilitated the preservation of the equilibrium phase $R\bar{3}$ of Cr_2S_3 while keeping the evaporation loss of sulphur to a minimum. Due to this, the structural and physical properties of the equilibrium phase could be studied in detail. TEM investigations revealed that electron beam irradiation induced a phase transformation from the $R\bar{3}$ to the $P\bar{3}1c$ polytype, which was accompanied by the occurrence of diffuse scattering of electrons. As Cr_2S_3 initially exhibited a low thermoelectric efficiency, substitutions of the cation lattice by V, Ti and Sn were performed. Significant thermoelectric improvements could only be achieved in the systems substituted with Sn, although stoichiometric analyses with common methods could not detect any content of Sn within the samples after sintering.

Investigations of sintered NiCr_2S_4 revealed the occurrence of a segregated structure, in which Ni- and Cr-rich domains intergrew coherently. Both exhibited deviations in their respective metal content of up to 15 at% from one another, while retaining an identical crystal structure. The sintering process could be utilized as a means to purify an inhomogeneous starting material and provided pellets of single-phase Ni-Cr-S. Similar to Cr_2S_3 , Ni-Cr-S exhibited instability in the electron beam and a subsequent phase transformation with diffuse scattering. Substitution of Ni by Mn and In yielded structurally homogeneous materials after synthesis, with subsequent sintering leading to the formation of domains in $\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$, while $\text{In}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ retained homogeneity. Both materials' electrical conductivities appeared to be lower than in Ni-Cr-S, while small improvements of the Seebeck coefficient could be achieved.

Kurzfassung

Innerhalb des DFG-Forschungsprojekts *Chromchalkogenid-basierte Thermoelektrika* wurden strukturelle Untersuchungen an den binären Chromsulfiden Cr_2S_3 , Cr_3S_4 sowie dem ternären Chromsulfid NiCr_2S_4 durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden makro- bis nanoskopische Analysen der Verbindungen über Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgestellt, wobei die Präparation entsprechender Proben einen weiteren, wichtigen Bestandteil des Arbeitsprozesses darstellte. Bei den untersuchten Sulfiden handelt es sich um *Thermoelektrika*, eine Klasse zumeist halbleitender Verbindungen, die auf Basis des *Seebeck*-Effekts eine Spannung aus einem angelegten Temperaturgradienten generieren können.

Zu Beginn des Projekts wurde gemeinsam mit Projektpartnern des Fraunhofer Instituts für Physikalische Messtechnik IPM Freiburg eine geeignete Kompaktierungsmethode des Feld-aktivierten Sinterprozesses (FAST) für Cr_2S_3 etabliert. Über eine hohe Heizrate und kurze Haltezeit bei möglichst niedrigen Temperaturen konnte die Gleichgewichtsphase $R\bar{3}$ des Cr_2S_3 erhalten werden, ebenfalls ließen sich die Verdampfungsverluste von S auf ein Minimum reduzieren. Die erhaltenen Materialien ermöglichten eine erstmalige, umfassende Studie der Gleichgewichtsphase hinsichtlich ihrer Struktur und physikalischen Eigenschaften. In TEM-Untersuchungen konnte dabei eine elektronenstrahlinduzierte Phasenumwandlung vom $R\bar{3}$ - in den $P\bar{3}1c$ -Polytypen nachgewiesen werden, ebenfalls wurden diffuse Streuungsphänomene beobachtet. Aufgrund der zunächst geringen thermoelektrischen Effizienz des Cr_2S_3 wurden Substitutionen im Kationengitter mit V, Ti und Sn durchgeführt. Hierbei konnten signifikante Verbesserungen der thermoelektrischen Eigenschaften lediglich in den Sn-substituierten Materialien erreicht werden; das Substitutionselement ließ sich jedoch über gängige Methoden nicht mehr in den Sinterkörpern nachweisen.

Untersuchungen an kompaktiertem NiCr_2S_4 zeigten das Auftreten einer Entmischung, bei der sich ein System aus kohärenten, Ni- und Cr-reichen Domänen bildete. Diese zeigten Abweichungen von bis zu 15 at% im Gehalt der jeweiligen Metalle, erschienen jedoch auf sämtlichen Längenskalen mit identischer Kristallstruktur. Es konnte gezeigt werden, dass sich über den Sinterprozess eine Homogenisierung des ursprünglich mehrphasigen Rohmaterials erreichen ließ; die erhaltenen Presslinge erschienen nach der Kompaktierung als strukturell homogenes Ni-Cr-S. Dieses zeigte, analog zum Cr_2S_3 , ebenfalls Instabilität im TEM sowie eine elektronenstrahlinduzierte Phasenumwandlung mit diffuser Streuung. Eine Substitution des Ni-Kationenanteils mit Mn und In ergab zunächst homogene Rohmaterialien, wobei $\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ nach der Sinterung entmische und $\text{In}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ homogen blieb. Die elektrische Leitfähigkeit beider Verbindungen fiel im Vergleich niedriger als in Ni-Cr-S aus, der Seebeck-Koeffizient konnte hingegen leicht gesteigert werden.

Danksagung

Mit dem Verfassen dieser Arbeit geht eine Reise zu Ende, die für mich und meine Familie etwas völlig Neues und Unbekanntes darstellte. Sie begann mit pragmatisch-unterhaltssamem Sachunterricht in einem Dorf im Weserbergland, führte mich nach den weisen Worten eines Studienberaters an die Ostsee und mündete dort in einer wunderbaren, familiären Arbeitsgruppe, in der ich die vorliegende Arbeit verfassen durfte.

An erster Stelle möchte ich mich daher bei drei Menschen bedanken, die diese Reise in besonderem Maße geprägt haben: *Marianne Schmidt*, die in mir die Faszination für Naturwissenschaften weckte, *Oliver Riemenschneider*, der mich von der Materialwissenschaft überzeugte und mir meine ersten Lehrerfahrungen ermöglichte – und meinem Doktorvater *Lorenz Kienle*, der mir sein Vertrauen entgegenbrachte, stets bei Fragen zur Seite stand und mir die Möglichkeit eröffnete, in seiner Arbeitsgruppe zu forschen.

Jener Arbeitsgruppe *Synthese und Realstruktur* gilt mein herzlicher Dank, allen voran meinen Mentoren *Torben Dankwort* und *Ulrich Schürmann*. Danke für die Aufnahme eines unverbesserlichen Teetrinkers in eure kaffeeliebende Mitte, danke für euren Rat, offene Ohren, helfende Hände – sowie nicht zuletzt für einen dynamischen Arbeitsplatz voller neuer Horizonte: *Katrin Brandenburg*, *Nico Gaida*, *Ole Gronenberg*, *Viktor Hrkac*, *Redwanul Islam*, *Marius Kamp*, *Niklas Kohlmann*, *Gero Neubüser*, *Khurram Saleem*, *Julian Strobel*, *Christin Szillus*, *Lennart Voß* und *Niklas Wolff*.

Große Freude fand ich zudem in der Lehre, wobei ich mich besonders bei meiner Bachelorandin *Yeliz Ekici* bedanken möchte. Ebenfalls bedanke ich mich bei „meinen“ Studis, die mich in den Übungen zur Anorganischen Chemie erleben, ja, gegebenenfalls auch ertragen durften. Ich habe von euch ebenso viel gelernt, wie ich hoffe, euch beigebracht zu haben.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitgliedern des Forschungsprojekts *Chromchalkogenid-basierte Thermoelektrika*, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sowie meinen Kooperationspartner*innen und Ratgebenden außerhalb des Projekts. Vielen Dank für Ihre und eure Zusammenarbeit, die Expertise sowie die nicht selten Stunden umfassenden, konstruktiven Diskussionen: *Wolfgang Bensch*, *Viola Duppel*, *Dennis Groeneveld*, *Anna-Lena Hansen*, *Jan König*, *Michael Poschmann* und *Klaus Rätzke*.

Zu guter Letzt gilt mein aufrichtiger Dank meinen Mitstreitenden, Freundinnen und Freunden, die mich vom Beginn des Studiums bis hierher begleitet haben: *Ron-Marco Friedrich*, *Lea Jessen*, *Finn Klingbeil*, *Lena Nolte*, *Lars Thormählen*, *Wiebke Reichstein*, *Bettina Jantzen*, *Johannes Paulsen* und *Linda Witte*.

Danke, *Pauline*, dass du immer für mich da warst, und danke an meine Familie – dass ihr an mich geglaubt, meine Füße gen Boden und meinen Blick gen Himmel geführt habt: *Heidrun*, *Thomas*, *Kristian*, *Gerda* und *Hans* sowie *Lieselotte* und *Günter*.

Inhalt

Abstract.....	i
Kurzfassung.....	ii
Danksagung.....	iii
1 Einleitung.....	1
1.1 Chromchalkogenid-basierte Thermoelektrika.....	1
1.2 Zielrichtung und Motivation	3
2 Grundlagen.....	5
2.1 Thermoelektrischer Effekt und Einflussfaktoren	5
2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und Leistungsfaktor.....	9
2.1.2 Thermische Leitfähigkeit.....	10
2.1.3 Optimierung des Leistungsfaktors.....	11
2.1.4 Optimierung der thermischen Leitfähigkeit	15
2.1.5 Dichte und Porosität.....	16
2.2 Chromsulfide und deren Eigenschaften	17
2.2.1 Realstruktur binärer Chromsulfide Cr_2S_3 und Cr_3S_4	18
2.2.2 Realstruktur ternärer Chromsulfide CuCrS_2 und NiCr_2S_4	21
3 Experimentelle und analytische Methoden.....	25
3.1 Synthese und Sinterung.....	25
3.2 Konventionelle Probenpräparation.....	26
3.3 Transmissionselektronenmikroskopie.....	27
3.4 Rasterelektronenmikroskopie	28
3.5 Röntgenbeugung.....	28
3.6 Messung thermoelektrischer Eigenschaften und Dichte.....	29
3.7 Geräte und Programme	30
4 Binäre Chromsulfide	32
4.1 Optimierung der Sinterparameter	32
4.2 Strukturelle Untersuchung der möglichen Phasen $R3$ und $P31c$	39
4.3 Effekte von Substitutionen im Kationengitter (Sn, Ti, V)	42
4.4 Effekte von Substitutionen im Anionengitter (Se)	48

5 Das ternäre Chromsulfid NiCr_2S_4	50
5.1 Strukturelle Untersuchung und Phasenumwandlung in NiCr_2S_4	50
5.2 Bildung eines dreidimensionalen, kohärenten Domänennetzwerks	55
5.2.1 Struktur und Zusammensetzung	55
5.2.2 Erklärung der Domänenstruktur.....	61
5.2.3 Fazit	64
5.3 Zwillingsstrukturen.....	65
5.4 Effekte von Substitutionen im Kationengitter (Mn, In)	69
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	77
Glossar.....	81
Literatur	84
Abbildungsnachweis	91
Publikationen	93
Betreute Arbeiten.....	93
Eigenanteil eingebrachter Publikationen	94
Anhang	97

1 Einleitung

1.1 Chromchalkogenid-basierte Thermoelektrika

Der thermoelektrische Effekt bezeichnet die Fähigkeit eines halb- bis metallisch leitenden Materials, aus einem an ihm anliegenden Temperaturgradienten eine elektrische Spannung zu generieren. Diesem liegt der *Seebeck*-Effekt zugrunde, der eine temperaturbedingte Migration von Elektronen beschreibt. Eine Umkehrung des Effekts existiert ebenfalls: Beim *Peltier*-Effekt liegt eine Spannung an einem thermoelektrischen Material an, welches wiederum einen Temperaturgradienten entwickelt – die entstandene kalte Seite kann dann z.B. als Kühlelement eingesetzt werden.

Das Konzept, mithilfe eines thermoelektrischen Materials Strom zu erzeugen, existiert seit den frühen 1960er Jahren; die ersten Generatoren erzeugten den erforderlichen Temperaturgradienten allerdings durch die Verbindung von Umgebungstemperatur und der Hitze eines strahlenden Radioisotopenkerns aus $^{238}\text{PuO}_2$, wobei SiGe als Thermoelektrikum fungierte [1]. Aufgrund ihrer Limitierungen wurden derartige thermoelektrische Generatoren hauptsächlich in der Raumfahrt eingesetzt – beispielsweise als Langzeiternergiequelle der *Voyager*- und *Curiosity*-Missionen [1,2] – wobei die Vorteile des Konzepts deutlich zum Tragen kamen: Thermoelektrische Generatoren zeichnen sich durch ein einfaches, technisches Prinzip aus, das komplett auf bewegliche Komponenten verzichtet und kontinuierlich betrieben werden kann, solange ein Gradient anliegt und das Material an sich stabil bleibt.

Mit steigendem Klimabewusstsein und der Suche nach alternativen, nachhaltigen Energiequellen rückten thermoelektrische Generatoren vor einiger Zeit wieder in den Fokus der Wissenschaft, da sich mit ihnen die alltäglich an verschiedensten Quellen vorhandene Abwärme potenziell zurück in elektrische Energie überführen lässt [3]. Da der hierbei nutzbare Temperaturgradient jedoch wesentlich geringer ausfällt, sind für eine sinnvolle Nutzung neuartige Materialien mit entsprechend hohen Effizienzen nötig. Selbst bei extremen Temperaturgradienten von $\Delta T = 800 \text{ K}$ mit SiGe oder dem Einsatz aktueller *state-of-the-art*-Verbindungen wie Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 oder PbTe konnten dabei jedoch lediglich Effizienzen von 5 % bis maximal 10 % erreicht werden, die denen anderer, regenerativer Energiequellen deutlich unterlegen sind [4–13].

Weiterhin stellt sich beim Einsatz von Pb, Bi und Telluriden die Frage nach der Umweltverträglichkeit und Kosteneffizienz des Generators an sich, ebenso sinkt bei diesen Verbindungen die zunächst recht hohe Effizienz des Materials mit steigender Temperatur [14]. Es wird daher verstärkt an Alternativen geforscht, deren Leistung temperaturstabil ist und die aus leicht verfügbaren und kostengünstigeren Elementen mit geringerer Toxizität zusammengesetzt sind. Aussichtsreiche Ansätze sind dabei komplexe Halb-Heusler-Legierungen und Zintl-Phasen, verschiedene Oxidverbindungen, Magnesiumpniktide sowie binäre bis ternäre Metallchalkogenide [5,14–18]. Bei letzteren zeichnen sich im Vergleich zu anderen Ansätzen insbesondere Chromsulfide durch einen guten Kompromiss aus Ver-

fügbarekeit und Toxizität sowie einer einfachen Stöchiometrie aus [5,14,19]; ihre Zusammensetzung erlaubt dennoch eine Vielzahl an Unterstrukturen, die durch gezielte Substitution im Anionen- wie Kationengitter sowie Dotierungen erreicht werden können, ohne die Grundstruktur signifikant zu verändern [20–24]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Chalkogeniden wird diese jeweils aus festen Schichten von CrS₆-Oktaedern gebildet, zwischen denen sich Kationen in teilbesetzten Defektschichten bewegen können – durch die Veränderung insbesondere dieser Defektschichten kann somit ein großer Einfluss auf die Leitfähigkeiten sowie die Mobilität von Ladungsträgern genommen werden [19,25–27].

Insgesamt ergibt sich die Effizienz eines thermoelektrischen Materials aus drei Hauptkenngrößen. Diese sind in erster Linie von der Struktur und den intrinsischen, physikalischen Eigenschaften eines Materials abhängig, lassen sich jedoch über verschiedene Modifikationsansätze optimieren. Das Zusammenspiel der Kenngrößen ist im Gütefaktor zT dargestellt [13]:

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_{el} + \kappa_{gi}} = \frac{PF \cdot T}{\kappa} \quad (1)$$

Hierbei beschreibt σ die elektrische Leitfähigkeit sowie S den Seebeck-Koeffizienten, das Produkt σS^2 wird gelegentlich auch als *Leistungs-* oder *Powerfaktor* PF zusammengefasst. Die thermische Leitfähigkeit κ wiederum ergibt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten von Elektronen- κ_{el} und Gitteranteil κ_{gi} . Ein ideales thermoelektrisches Material mit einer hohen Effizienz und folglich einem hohen zT -Faktor, besitzt also eine hohe elektrische Leitfähigkeit, einen hohen Seebeck-Koeffizienten sowie eine möglichst geringe thermische Leitfähigkeit. Als technisch relevant gilt allgemein ein zT -Faktor > 1 , der von literaturbekannten Rekordsystemen in der Vergangenheit deutlich überboten werden konnte: So wurde ein $zT = 2,4$ für ein geschichtetes System aus Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ sowie ein Wert von $zT = 5$ für eine Fe₂V_{0.8}W_{0.2}Al Heusler-Dünnschicht berichtet [7,28].

Bei der Optimierung der thermoelektrischen Kenngrößen ist zu beachten, dass diese nicht unabhängig voneinander verändert werden können und eine Verbesserung eines Parameters oftmals mit der Verschlechterung eines anderen einhergeht. In den hier durchgeführten und in Kapitel 2.1 vorgestellten Optimierungskonzepten steht daher die signifikante Verbesserung *eines* Kennwerts im Mittelpunkt, während der Einfluss auf die verbliebenen zwei nach Möglichkeiten minimiert wird.

Frühe Ansätze zur Optimierung des Gütefaktors, insbesondere von Bismut-Telluriden, basierten auf dem Aufbau möglichst geschlossener Schichtsysteme. Nach der Idee des *quantum confinements* wurde dabei durch die Schichtung ein Potenzialtopf-ähnliches System erstellt, das die Bewegung von Elektronen bzw. Löchern beschränkte [29,30], wodurch eine erhebliche und unabhängige Verbesserung des Leistungsfaktors σS^2 erreicht werden konnte. Weiterhin wurde das Konzept des *Phonon-Glass Electron-Crystal* bzw. PGEC etab-

liert, welches sich durch die phononenstreuenden Eigenschaften und daraus resultierende minimale Wärmeleitfähigkeit eines Glases sowie die elektronenleitenden Eigenschaften eines Metallkristalls auszeichnet ^[31]. Die hierfür notwendigen Strukturen basieren ebenfalls auf Schichtsystemen, wobei zusätzliche Optimierungen durch das Einbringen von Fehlorderungen und hierarchischen Strukturen erreicht werden können, die die Bewegung von Phononen effektiv einschränken. Ebenfalls können durch Substitution und Dotierung Fremdatome eingebracht werden, die bei Gitter-Inkohärenz zu erhöhter Phononenstreuung führen oder über abweichende Valenzen und Leitfähigkeiten die Bewegung der Ladungsträger beeinflussen ^[32–34].

Für die Optimierungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurde nach einem ähnlichen Konzept gearbeitet, wobei die charakteristische Schichtstruktur der Chromsulfide (s. Kapitel 2.2) als Ausgangspunkt diente. Ansätze waren hierbei die Variation der Sinterparameter, wodurch eine entmischte oder teils mehrphasige Struktur erreicht werden konnte, sowie das Einbringen geringer Konzentrationen von Fremdatomen unterschiedlicher Kompatibilitäten ^[35–37].

Zum Schluss stellt sich vor dem Hintergrund einer Anwendung bei hohen Temperaturen die Frage, inwieweit bei derart gezielt optimierten Systemen eine ausreichende Langzeitstabilität gewährleistet werden kann. Da die untersuchten Materialien im Rahmen des Projekts nicht in technische Module integriert wurden, lässt sich dieser Aspekt nicht abschließend beantworten – vereinzelte *in situ* Experimente, insbesondere zur Phasenstabilität, konnten jedoch mit den Grundmaterialien durchgeführt werden und sind in den jeweiligen Kapiteln diskutiert.

1.2 Zielrichtung und Motivation

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung, Optimierung und Analytik verschiedener Chromchalkogenidsysteme, die im Rahmen des DFG-Projekts *Chromchalkogenid-basierte Thermoelektrika* untersucht wurden. Da die Eigenschaften eines Thermoelektrikums von der Gesamtheit seines Herstellungsprozesses abhängen, wurde das Projekt in enger Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern durchgeführt: Der Arbeitsgruppe von Wolfgang Bensch am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, deren Expertise die Synthese und Röntgenbeugungsuntersuchungen der Grundmaterialien auszeichnete, sowie Jan König von der Abteilung Thermische Energiewandler des Fraunhofer Instituts für Physikalische Messtechnik IPM in Freiburg, der sein Fachwissen über Sinterungsverfahren und Messungen der thermoelektrischen Kenngrößen einbrachte. Beiträge dieser Partner sowie ggf. weiterer Kollaborationen sind an den entsprechenden Stellen vermerkt.

Der Fokus und Schwerpunkt meiner Untersuchungen lagen auf der mikro- und nanostrukturellen sowie stöchiometrischen Analyse der thermoelektrischen Materialien. Besonderes Augenmerk galt hierbei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie

der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), wobei die die Präparation geeigneter Proben einen weiteren, wichtigen Teil der Arbeit einnahm. Für zusätzliche, makroskopische Strukturbetrachtungen kam weiterhin die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz. Hierdurch konnten neben der Grundlagencharakterisierung strukturelle Phänomene wie eine kohärente, chemische Entmischung sowie der signifikante Einfluss von Substitutions- und Dotierelementen beobachtet werden, die in den folgenden Kapiteln beschrieben sind. Durch die Kooperation und Kombination mit anderen Messmethoden konnte so ein ausführlicher und umfassender Einblick in die Eigenschaften der untersuchten Chalkogenide gewonnen werden.

Die dabei erlangten Erkenntnisse und benötigten Grundlagen werden in folgender Gliederung vorgestellt:

Kapitel 2 schafft einen theoretischen Rahmen für die thermoelektrischen Grundlagen der untersuchten Chalkogenide, wobei zunächst das Funktionsprinzip an sich sowie im Anschluss die effizienzbestimmenden Faktoren und deren potenzielle Verbesserung erläutert werden. Der zweite Teil des Kapitels geht weiterhin auf die strukturellen Eigenschaften und den Aufbau der untersuchten Verbindungen ein.

Kapitel 3 erläutert und beschreibt die angewandten Methoden und Analysetechniken in einem Überblick, wobei neben den Grundlagen der Methoden selbst auch auf die jeweils verwendeten Geräte und Aufbauten eingegangen wird.

Kapitel 4 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen an den binären Chromsulfiden Cr_2S_3 und Cr_3S_4 vor. Diese erstrecken sich von der Etablierung einer stabilen Sintermethode über die Differenzierung verschiedener Polytypen bis hin zur Substitution der Metallatome durch Fremdelemente unterschiedlicher Kompatibilitäten.

Kapitel 5 widmet sich schließlich dem ternären Chromsulfid NiCr_2S_4 sowie einem Exkurs zu Vorarbeiten an CuCrS_2 . Es werden das Auftreten einer kohärenten, dreidimensionalen Nanoentmischung, die Bildung verschiedener Zwillingsstrukturen sowie eine erneute Substitution des Metallanteils beschrieben.

2 Grundlagen

2.1 Thermoelektrischer Effekt und Einflussfaktoren

Der thermoelektrische oder auch *Seebeck*-Effekt beschreibt das Auftreten einer elektromotorischen Kraft innerhalb eines Materials, die durch Anlegen eines Temperaturgradienten (ΔT) hervorgerufen wird. Seebeck konnte den Effekt erstmals 1821 nachweisen, indem er zwei unterschiedliche Metalle zu einem Thermoelement zusammenfügte und die Verbindungsstelle erhitze, wodurch sich zwischen den Enden eine Potentialdifferenz (ΔV) messen ließ. Es konnte gezeigt werden, dass zwischen dem Temperaturgradienten von Verbindungsstelle zu Elementende sowie der gemessenen Potenzialdifferenz zwischen den Enden eine direkte Proportionalität besteht, aus der schließlich der *Seebeck-Koeffizient* S abgeleitet wurde [6,13]:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

S ist dabei stark mit den Eigenschaften der verwendeten Materialien verknüpft; so zeigen Metalle beispielsweise einen geringen Seebeck-Koeffizienten im Bereich von $10^{-6} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, während Halbleiter im Bereich von $10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ liegen [5,13]. Dreizehn Jahre nach Seebecks Entdeckung konnte von Peltier nachgewiesen werden, dass eine inverse Form des thermoelektrischen Effekts existiert, der später nach seinem Entdecker *Peltier*-Effekt genannt wurde: In diesem Fall führte das Anlegen eines Gleichstroms an ein Thermoelement dazu, dass sich die Verbindungsstelle je nach Stromrichtung aufheizte bzw. abkühlte.

Aus Arbeiten von Thomson, der einen Zusammenhang zwischen beiden Koeffizienten herstellen konnte, ging zudem die Erkenntnis hervor, dass es sich bei den Effekten nicht um ein Phänomen des Metall-Metall-Übergangs, sondern intrinsische Materialeigenschaften handelt. Wird der elektrische Strom als Fluss von Elektronen innerhalb eines leitenden Materials betrachtet, so besitzen die fließenden Elektronen je nach Eigenschaften und Leitfähigkeit unterschiedliche Energien und treffen mit diesen schließlich am Übergang des Thermoelements aufeinander. Wird dieser Übergang erhitzt, ermöglicht die zusätzlich eingebrachte Energie Elektronen aus dem niederenergetischen Material den Sprung ins höherenergetische, wodurch die elektromotorische Kraft entsteht – der Seebeck-Effekt zeichnet sich ab. Ist hingegen der Strom der ausschlaggebende Faktor, findet am Übergang des Thermoelements eine Angleichung der Elektronenenergie statt – je nach Stromrichtung wird so überschüssige Energie in Form von Wärme abgegeben oder aus der Umgebung aufgenommen, wodurch der Peltier-Effekt als Heizen bzw. Kühlen des Übergangs zu beobachten ist [13].

Betrachtet man den thermoelektrischen Effekt nun anhand eines einzelnen Festkörpers anstelle eines zweiteiligen Thermoelements, lässt sich dieser anhand des in Abbildung 1 gezeigten Schemas erklären:

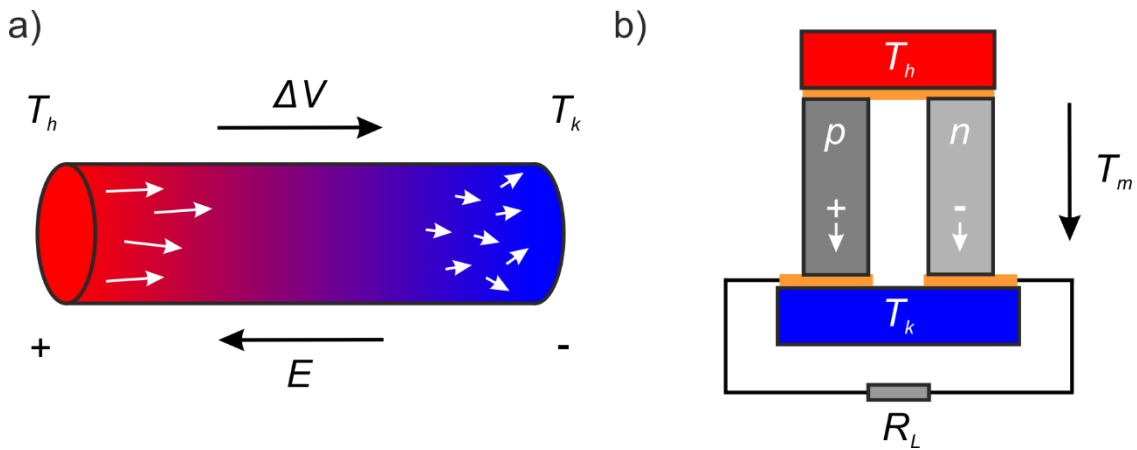


Abbildung 1: a) Wirkungsprinzip des thermoelektrischen Effekts. Ein Temperaturgradient zwischen einem Ende des Elements mit höherer Temperatur T_h (rot) und dem anderen Ende mit geringerer Temperatur T_k (blau) induziert einen netto-Teilchenstrom an Elektronen (Pfeilrichtung weiß), dem ein elektrisches Feld E entgegengerichtet ist. Aus dem resultierenden Elektronenüberschuss des hohen und dem -defizit des niedrigen Temperaturbereichs ergibt sich die Potenzialdifferenz ΔV . b) Schematischer Aufbau eines thermoelektrischen Generators. Zwischen höherer (T_h) und niedriger Temperatur (T_k) sind jeweils über Kontakte (orange) ein p- und n-Halbleiterelement angebracht, die eine thermoelektrische Spannung generieren und den Strom über den Lastwiderstand R_L abführen. Die mittlere Temperatur des Gradienten ΔT wird als T_m bezeichnet. Abbildung nach [38].

Ausgehend von einem homogenen Festkörper des n -Typs mit Elektronen als Ladungsträgern und einer zunächst gleichmäßigen Temperaturverteilung wird an diesen ein Temperaturgradient angelegt. Eine Seite mit höherer Temperatur T_h entsteht, sowie eine gegenüberliegende Seite mit niedrigerer Temperatur T_k ($h = \text{„heiß“}$, $k = \text{„kalt“}$). Mit Erhöhung der Temperatur steigt auch die mittlere freie Weglänge der Elektronen an – dargestellt durch die verlängerten Pfeile in Abbildung 1 – wodurch diese schließlich beginnen, in Richtung der kalten Seite zu diffundieren. Ein elektrisches Feld E entsteht, das dem Diffusionsstrom als natürliche Kraft entgegenwirkt. Auf der kalten Seite wiederum verkürzt sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen, sodass eine Rückdiffusion schließlich nicht mehr möglich ist und die Elektronen auf der kalten Seite verbleiben. Da die Anzahl der höherenergetischen Elektronen auf der heißen Seite endlich ist, entsteht dort schließlich ein Defizit, während auf der kalten Seite ein Überschuss an Elektronen besteht – eine Potentialdifferenz ΔV ist die Folge, die wiederum als Spannung U nutzbar gemacht werden kann [5,6,13,39].

Im Grundsatz kann ein thermoelektrisches Material daher als Wärmekraftmaschine verstanden werden, wobei der aus dem thermoelektrischen Effekt generierten, nutzbaren Arbeit Faktoren wie die Aufheizung des Materials durch Stromwärme (engl. *Joule heating*) sowie thermische Leitung entgegenstehen. Da diese in Relation wesentlich höher ausfallen, weisen thermoelektrische Systeme generell eine niedrige Effizienz im einstelligen Bereich auf [4–13,39,40].

Indikator der Effizienz ist der zu ihr proportionale, bereits in Kapitel 1.1 beschriebene Gütefaktor zT , dessen Faktoren durch materialspezifische Eigenschaften bestimmt sind. Trägt man die einzelnen Faktoren gegen die Konzentration der Ladungsträger im jeweiligen Material auf, ergibt sich aus deren Zusammenspiel das in Abbildung 2 gezeigte

Schema: Während der Seebeck-Koeffizient mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration stetig abnimmt, steigen sowohl elektrische Leitfähigkeit σ als auch die thermische Leitfähigkeit κ an. Die resultierende zT -Kurve zeigt schließlich ein Maximum zwischen einer Konzentration von 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} , bei der die größtmögliche Effizienz des jeweiligen Materials zu erwarten ist ^[39].

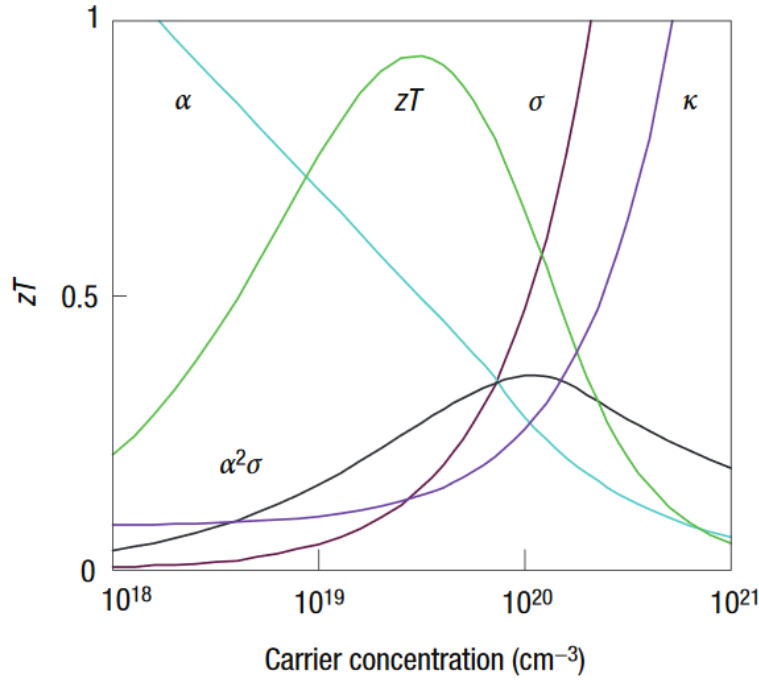


Abbildung 2: Verhältnis der wichtigsten thermoelektrischen Kenngrößen zur Ladungsträgerkonzentration. Während der Seebeck-Koeffizient (hier abweichend als α bezeichnet) mit steigender Konzentration abnimmt, steigen elektrische (σ) und thermische Leitfähigkeit (κ) exponentiell an. Aus dem Verhältnis der Kenngrößen ergeben sich die Verläufe von Gütefaktor zT und Leistungsfaktor $\alpha^2\sigma$, wobei ersterer ein Maximum im Bereich einer Konzentration von 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} aufweist. Abgedruckt unter Lizenz von Springer Nature und ursprünglich erschienen in G.J. Snyder und E.S. Toberer, *Nature Materials* Vol. 7, p. 105-114. Feb 2008 ^[39].

Wie aber sind nun Effizienz, Gütefaktor und materialspezifische Parameter miteinander verknüpft? Betrachtet man ein wie in Abbildung 1 gezeigtes, einfaches Thermoelement aus elektrisch in Reihe geschalteten p - und n -Halbleitern, an denen ein Temperaturgradient aus T_h und T_k sowie ein elektrischer Lastwiderstand R_L anliegen, ergibt sich die Effizienz des Generators unter Vernachlässigung etwaiger Kontaktwiderstände als ^[13]:

$$\eta = \frac{(T_h - T_k)(M - 1)}{T_h(M + \frac{T_k}{T_h})} \quad (3)$$

Dabei ist M das Verhältnis vom Last- zu den Halbleiterwiderständen R_n und R_p , aus dem sich am Punkt maximaler Effizienz η_{max} der spezifische Gütefaktor z ergibt ^[13]:

$$M = \frac{R_L}{R_p + R_n} = \sqrt{1 + zT_m} \quad (4)$$

T_m bezeichnet dabei die mittlere Temperatur des anliegenden Gradienten. Der spezifische Gütefaktor z beschreibt den thermoelektrischen Generator als System zweier unterschiedlicher Halbleitermaterialien für p - und n -Typ. Werden diese als gleich und somit die Materialkonstanten für p und n als gleich angenommen, ergibt sich schließlich der allgemeine Gütefaktor zT [6,13]:

$$z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_p}{\sigma_p}} + \sqrt{\frac{\kappa_n}{\sigma_n}}\right)^2} \xrightarrow{n=p} \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} = zT \quad (5)$$

Dass sich eine Änderung der Einflussfaktoren nachhaltig auf die zuvor als statisch angenommene Leistung eines thermoelektrischen Generators auswirken kann, konnte 1911 durch Altenkirch gezeigt werden [41]. Er stellte fest, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit sowie des Seebeck-Koeffizienten die Leistung eines Thermoelements verbesserte, während sich eine Steigerung der thermischen Leitfähigkeit negativ darauf auswirkte. Dieses Grundprinzip behält bis heute seine Gültigkeit; gezielte Optimierungen der jeweiligen Faktoren wurden jedoch erst Jahrzehnte später in den 1950er Jahren erforscht, als halbleitende Materialien mit signifikant höheren Seebeck-Koeffizienten als die bisher verwendeten Metall-Elemente aufkamen [6,13].

Allen Faktoren gemein ist, dass sie sich nicht vollständig voneinander entkoppelt verändern lassen. So ist eine hohe Anzahl mobiler Ladungsträger zwar vorteilhaft für die elektrische Leitfähigkeit; da Elektronen neben der elektrischen allerdings auch eine thermische Leitkomponente besitzen, kann eine zu hohe Konzentration wiederum zu einer Verringerung des Temperaturgradienten führen. Eine zu hohe Dichte an phononenstreuenden Defekten reduziert weiterhin die elektrische Leitfähigkeit, da sie die Beweglichkeit von Elektronen einschränkt. Bei Optimierungen muss daher stets ein Kompromiss abgewogen werden, weshalb generell die Steigerung eines einzelnen Faktors forciert wird [13,32,33].

Zu guter Letzt übt auch die Dichte bzw. die Porosität eines thermoelektrischen Materials einen Einfluss auf dessen Leistungsfähigkeit aus – dies allerdings in nahezu gleichem Maße sowohl auf die elektrische als auch die thermische Leitfähigkeit [38]. Allgemein wird bei halbleitenden Thermoelektrika eine möglichst hohe Verdichtung angestrebt, um die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls möglichst hoch zu halten [35,38]. Da Dichte und Porosität durch ihr ebenfalls vorhandenes Potenzial der Verringerung von κ eine Art Sonderfall darstellen, werden sie in einem kurzen Exkurs nach den thermoelektrischen Hauptkenngrößen beschrieben.

Die folgenden Abschnitte widmen sich nun der elektrischen Leitfähigkeit, dem Seebeck-Koeffizienten sowie der thermischen Leitfähigkeit. Diese werden in ihren Grundmechanismen erläutert sowie ein darauf aufbauender Überblick über mögliche Optimierungskonzepte gegeben.

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient und Leistungsfaktor

Die elektrische Leitfähigkeit σ beschreibt das Leitungsvermögen elektrischen Stroms über den Transport von Ladungsträgern. Sie ist als Reziproke des spezifischen Widerstands ρ definiert und abhängig von der Konzentration n sowie der Mobilität μ der jeweiligen Ladungsträger [13,42,43]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n e \mu \quad (6)$$

Nimmt man den klassischen Ansatz des Drude-Modells hinzu, ergibt sich weiterhin eine Antiproportionalität zur effektiven Masse m^* , wobei τ die mittlere Relaxationszeit darstellt [43]:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m^*} \quad (7)$$

Aus beiden Gleichungen ist zunächst ersichtlich, dass für eine hohe elektrische Leitfähigkeit und somit einen hohen Gütefaktor eine hohe Konzentration mobiler Elektronen mit einer möglichst geringen effektiven Masse vorteilhaft ist.

Betrachtet man nun den Seebeck-Koeffizienten S , dessen Quadrat und Produkt mit σ gemeinsam den Leistungsfaktor ergibt, zeigen sich gegenläufige Abhängigkeiten der genannten Größen. Zunächst ist der Seebeck-Koeffizient, wie bereits in Formel 2 beschrieben, als Quotient aus der Potenzialdifferenz ΔV und dem anliegenden Temperaturgradienten ΔT definiert und somit ein Maß der thermoelektrischen Kraft. Sein Vorzeichen kann dabei sowohl negativ als auch positiv sein; unter der Annahme quasi-freier Ladungsträger ergibt sich ein negatives Vorzeichen für Halbleiter des n -Typs mit Elektronen als Majoritätsladungsträgern, während ein positives Vorzeichen bei p -Typ-Lochleitern auftritt [6,13].

Wie die elektrische Leitfähigkeit ist auch der Seebeck-Koeffizient von der Konzentration und effektiven Masse der Ladungsträger abhängig, dieser allerdings in beiden Fällen genau entgegengesetzt. Betrachtet man das schematische Funktionsprinzip in Abbildung 1a, ist dies auch sofort ersichtlich: Hohe Konzentrationen mobiler Ladungsträger mit geringer effektiver Masse würden das entstandene Diffusionsgefälle tendenziell eher ausgleichen können, wodurch die Potenzialdifferenz und ultimativ der Seebeck-Koeffizient abgeschwächt wird. Metalle zeigen deshalb generell sehr niedrige Seebeck-Koeffizienten, wohingegen diese in Isolatoren hoch ausfallen [42].

Zur Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von n und m^* entwickelten Cutler, Snyder *et al.* einen Ausdruck, der unter Annahme einer parabolischen Bandstruktur und einer energieunabhängigen Streuung der Elektronen gilt [39,44]:

$$S = B m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{mit} \quad B = \frac{8 \pi^2 k_B^2}{3 e h^2} \quad (8)$$

Im Vergleich beider Komponenten des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ zeigt sich, dass bei dessen Optimierung und der Entwicklung thermoelektrischer Materialien erneut ein Kompromiss zwischen Ladungsträgerkonzentration, -mobilität und effektiver Masse abgewogen werden muss. Hinsichtlich der Ladungsträgerkonzentration ist in Abbildung 2 anhand der schwarzen $\alpha^2\sigma$ -Kurve (α entspricht S) zu sehen, dass dieser Kompromiss bzw. dessen Optimum bei einem Wert von 10^{20} cm^{-3} liegt ^[42] – abweichende Quellen führen ebenfalls 10^{19} cm^{-3} an ^[45].

Im Falle der effektiven Masse hat sich in der Praxis gezeigt, dass beide Typen (hohe oder niedrige m^*) effektive thermoelektrische Verbindungen bilden können und deren Effizienz stärker von anderen Faktoren beeinflusst wird. So zeigen eher kovalente Verbindungen mit geringen Elektronegativitätsdifferenzen niedrige effektive Massen, während hohe bei ionischen Verbindungen mit schmalen Bändern auftreten ^[39,45] – Chalkogenide lassen sich tendenziell in den Typ der hohen m^* einordnen ^[39,46].

2.1.2 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit κ bezeichnet die Fähigkeit eines Materials, Wärmeenergie ohne den Transport von Materie zu leiten, und teilt sich in zwei jeweils von Ladungsträgern (hier Elektronen) und Gitter abhängige Komponenten auf:

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{gi} \quad (9)$$

Dabei ist κ_{el} der Beitrag der Elektronen, κ_{gi} der Beitrag des Gitters zur Gesamtwärmeleitfähigkeit.

Betrachtet man zunächst die elektronische Komponente κ_{el} , ist diese über das *Wiedemann-Franz-Gesetz* direkt zur elektrischen Leitfähigkeit proportional – einem empirischen Gesetz, das auf Basis eines freien Elektronengases streng genommen nur für Metalle gilt, mit einer angenäherten Lorenzzahl L_T jedoch auch für Halbleiter anwendbar ist ^[47,48]:

$$\kappa_{el} = L_T \sigma T \quad (10)$$

Bei sehr hohen Leitfähigkeiten (metallischer Bereich $< 2000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[32]) ergibt sich folglich die Einschränkung, dass die Wärmeleitfähigkeit steigt und die thermoelektrische Effizienz sinkt. Metalle bis stark metallische Halbleiter erweisen sich daher generell als eher

ungeeignete thermoelektrische Materialien; in Halbleitern hingegen fällt der Effekt aufgrund einer starken Überproportionalität der Gitterkomponente ($\kappa_{el} \ll \kappa_{gi}$), weitaus weniger ins Gewicht [13,32].

Für thermoelektrische Optimierungen steht daher die Gitterkomponente κ_{gi} im Fokus, die sich als einzige unabhängig von der elektronischen Struktur des Materials verändern lässt [6,13,32]. In Grundzügen lässt sich κ_{gi} als Transport von Wärme über Gitterschwingungen, *Phononen*, beschreiben, die als Welle durch den Festkörper propagieren: Jedes Atom des Körpers, das zunächst kontinuierlich um seine Gleichgewichtsposition herum schwingt, ist über Bindungen mit seinen nächsten Nachbarn verknüpft. Die Verlagerung eines einzelnen Atoms, zum Beispiel durch Eintrag von Wärmeenergie, führt dabei zu einer Störung im Gitter, die sich aufgrund eben dieser Verbindung stetig in einer Art Kettenreaktion fortsetzt – ein verlagertes Atom regt seinen Nachbarn an, dieser wiederum den nächsten – eine Welle entsteht.

Die Gitterkomponente der thermischen Leitfähigkeit lässt sich näherungsweise über die klassische Kinetik beschreiben, wobei sie unter Einbezug der spezifischen Wärme C_v und der Schallgeschwindigkeit c_s in erster Linie von der freien Weglänge der Phononen l abhängt [32,49]:

$$\kappa_{gi} = \frac{1}{3} C_v c_s l \quad (11)$$

Unter der Annahme, dass Phononen zunächst nur von anderen Phononen gestreut werden können, formulierte Keyes 1959 ein Gesetz zur Wärmeleitfähigkeit des Gitters, aus dem sich verschiedene Zusammenhänge zwischen Materialeigenschaften und κ_{gi} ableiten lassen [50]. T_s ist dabei der Schmelzpunkt, ρ die Dichte und A das mittlere Atomgewicht des betrachteten Materials.

$$\kappa_{gi} \sim \frac{T_s^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \quad (12)$$

Aus der Proportionalität geht hervor, dass niedrige Schmelzpunkte und eine geringe Dichte mit großen Gitterkonstanten vorteilhaft für eine geringe Wärmeleitfähigkeit sind, ebenso verringert sie sich beim Einsatz von schweren Elementen [13,32].

2.1.3 Optimierung des Leistungsfaktors

Eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten und damit einhergehend des Leistungsfaktors kann über nanoskalige Materialoptimierungen erreicht werden. Diese reichen von nullter Dimension mit Dotierelementen bis hin zur 2D-Nanostrukturierung über Potenzialtöpfe und Überstrukturen [33], wobei die erste Dimension

(z.B. Nanodrähte) aufgrund mangelnder Projektrelevanz in Folge übersprungen wird. 3D-Optimierungen über Nanopartikel und angepasste Korngrößen sind generell eher der thermischen Leitfähigkeit zuträglich, weshalb diese in Kapitel 2.1.4 näher beschrieben werden.

Der Seebeck-Koeffizient lässt sich zudem über eine Optimierung der Bandstruktur erhöhen, ebenso wie verschiedene Studien eine Beeinflussung durch die magnetischen Eigenschaften eines Materials nachweisen konnten, wobei allerdings Auswirkungen in beide Richtungen vorkamen.

Das einfachste und zugleich alle drei Kenngrößen betreffende Optimierungskonzept ist die gezielte Dotierung oder Substitution mit Fremdatomen oder Leerstellen. Neben dem Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit (s. Kapitel 2.1.4) kann durch Dotierung vor allem eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden. Fremdatome mit abweichenden Valenzen können sowohl zusätzliche Elektronen als auch Löcher ins System einbringen, ebenso kann das gezielte Erzeugen von Leerstellen zuträglich sein: Auf Kationenpositionen eingebrachte Leerstellen erhöhen beispielsweise die Lochkonzentration des Systems, während Leerstellen auf Anionenpositionen die Konzentration beweglicher Elektronen erhöhen [38].

Eine Möglichkeit der 2D-Nanostrukturierung bildet schließlich das sogenannte *quantum confinement* (QC), welches sich über die Bildung von Überstrukturen mit geschichteten Verbindungen (z.B. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Komposite [7]) oder über Systeme realisieren lässt, die bereits intrinsisch Schichten bilden – wie die hier untersuchten Chromsulfide. Die Idee des QC ist die Bildung eines Potenzialtopfs (engl. *quantum well*), bei dem die Bewegung von Ladungsträgern auf bestimmte Richtungen beschränkt wird [29,30]. Die in z-Richtung geschichteten Chromsulfide (vgl. z.B. Abbildung 3) erlauben beispielsweise einen einfachen Transport von Ladungsträgern innerhalb der Defekt- oder CrS_2 -Ebenen, während er orthogonal zu diesen durch die Schichtung erheblich erschwert wird. Im Vergleich zu homogenen Materialien zeigen QC-Strukturen eine erhöhte Anzahl an beweglichen Ladungsträgern mit höheren Transportenergien innerhalb der Schichten, wodurch die elektrische Leitfähigkeit bzw. der Seebeck-Koeffizient parallel zu diesen signifikant erhöht wird [33].

In Hinblick auf die Optimierung der Bandstruktur lohnt sich zunächst ein Blick auf die sogenannte *Mott*-Gleichung, die vom gleichnamigen Autor aus der Boltzmann-Transporttheorie entwickelt wurde und den Seebeck-Koeffizienten S sowie die elektrische Leitfähigkeit σ in Beziehung zur Fermienergie E_F setzt [51]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{d E} \right|_{E=E_F} \quad (13)$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist dabei als Funktion der Fermienergie definiert und zeigt weiterhin unter der bereits von Snyder, Cutler et al. genutzten Annahme, dass Elektronen energieunabhängig gestreut werden, eine direkte Proportionalität zur Zustandsdichte

(DOS, engl. *density of states*) [32,39]. Aus dieser Beziehung ergibt sich, dass ein hoher Seebeck-Koeffizient aus einer hohen Steigung ($d\ln(\sigma)/dE$) der Zustandsdichtenfunktion nahe E_F resultiert, welche mit einer hohen lokalen DOS in einem niedrigen Energieintervall erreicht werden kann [52]. Pei, Snyder et al. [53] konnten dies über sogenannte *resonante Verunreinigungen* (engl. resonant impurities) einstellen, indem sie durch eingebrachte Dotieratome gezielt lokale Resonanzzustände im Valenz- bzw. Leitungsband erzeugten. Studien mit Sn-dotiertem Bi_2Te_3 bestätigten dies [54], es wird weiterhin angenommen, dass der Effekt in besonders komplexen Verbindungen auch intrinsisch erreicht werden kann [32].

Ein hoher Leistungs- bzw. Gütefaktor wird zudem für Verbindungen erwartet, deren Leitungsband (bei n -Halbleitern) bzw. Valenzband (bei p -Halbleitern) stark entartet ist, also mehrere Bandextrema in einem kurzen Energieintervall aufweist [32,45,53]. Mott formulierte dazu eine Proportionalität zwischen dem maximalen Gütefaktor zT_{\max} , und der Entartungszahl N_v [51]:

$$zT_{\max} \sim N_v \quad (14)$$

Die Erhöhung des Gütefaktors rührt daher, dass sich im Falle einer starken Entartung mehrere Extrema mit demzufolge hoher Steigung der DOS in einem kleinen Energieintervall befinden, deren Beiträge zum Gesamtgütefaktor additiv eingehen [29,55] – vorausgesetzt, es liegt nur ein einziger Typ von Ladungsträgern vor [15,32,45,53]. Allgemein werden hohe Entartungen bei hoher Kristallsymmetrie erwartet [32,45], wodurch ein Vergleich verschiedener Polytypen eines Materials mit unterschiedlichen Symmetrien lohnenswert erscheint.

Weiterhin kann der Seebeck-Koeffizient über das Einbringen von Spinentropie beeinflusst werden, die sowohl durch Unterschiede in der Valenzstruktur als auch magnetische Effekte hervorgerufen werden kann. So sagten theoretische Studien von Koshibae *et al.* [56] einen erhöhten Seebeck-Koeffizienten in Cobaltoxiden voraus, der durch eine Gemischtvalenz von $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ erreicht wurde; spätere Experimentalstudien hielten dies für wahrscheinlich, bei artverwandten Materialien konnte der Effekt messbar nachgewiesen werden [57,58]. Die Untersuchungen zeigten, dass die gemischte Valenz eine erhöhte Streuung der Majoritätsladungsträger zur Folge hatte, welche mit einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit und gleichzeitig einem erhöhten Seebeck-Koeffizient einherging.

Diese Erkenntnisse lassen sich gut auf die untersuchten Sulfide übertragen, da beispielsweise Cr_3S_4 eine intrinsische Gemischtvalenz aufweist ($\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$). Diese kann durch Substitution mit Fremdelementen extrinsisch herbeigeführt werden, während bei CuCrS_2 unter bestimmten Bedingungen eine Verschiebung von Cr^{3+} -Ionen in die Defektschichten beobachtet wurde, die einem ähnlichen Effekt gleichkommt (s. Kapitel 2.2.2, [59]).

Zum Optimierungspotenzial des Seebeck-Koeffizienten über die magnetischen Eigenschaften finden sich verschiedene Konzepte mit zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen. Allgemein zeigen viele Studien auf, dass ungeordnete magnetische Zustände mit hoher

Spin-entropie einen höheren Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu geordneten Zuständen aufweisen; dies wird übereinstimmend mit Interaktionen der ungeordneten und fluktuierenden Spins auf die Ladungsträger erklärt [60–63].

Ein Ansatz ist, dieses Interaktionspotenzial durch gezielte Dotierung mit magnetisch aktiven Ionen zu erhöhen, wenn die entsprechende Verbindung bereits in einem ungeordneten (paramagnetischen) Zustand ist. Vaney *et al.* [60] konnten zeigen, dass die Dotierung von Bi_2Te_3 mit Cr-Ionen zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten führte, da sich das magnetische Moment der Ionen auf die Elektronen auswirkte und deren effektive Masse erhöhte.

In einem anderen Fall berichten Tewari *et al.* [63], dass in NiCr_2S_4 ein Anstieg des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten ist, wenn die Verbindung bei 85 K vom antiferro- in den paramagnetischen Zustand wechselt. Erklärt wird dies dadurch, dass beim Maximum der Magnetisierung kurz vor der Übergangstemperatur die höchste Ordnung der Spins vorliegt und die Streuung von Ladungsträgern durch umklappende Spins folglich minimiert wird. Eine geringe Streuung bedeutet wiederum eine hohe Mobilität der Ladungsträger, die sich nachteilig auf den Seebeck-Koeffizienten auswirkt. Wechselt der Zustand ins Paramagnetische, tritt Spin-Unordnung bzw. -entropie ein, der Streueffekt erhöht sich und damit einhergehend der Seebeck-Koeffizient. Tewaris Beobachtungen werden durch Magnetfeldexperimente von Tsuji *et al.* [62] gestützt: Die Gruppe konnte bei einer leicht ferromagnetischen Heusler-Verbindung einen ungewöhnlich hohen Seebeck-Koeffizienten feststellen, der durch die in derartigen Verbindungen üblichen, starken Spinfluktuationen und somit eine hohe Streuung von Ladungsträgern erklärt wurde. Wurde nun ein Magnetfeld an die Verbindung angelegt und somit ein geordneter Zustand eingestellt, in dem die Fluktuationen unterdrückt wurden, sank der Leistungsfaktor um bis zu 20 % [62].

Allerdings gibt es auch Verbindungen, die den gezeigten Erkenntnissen fundamental widersprechen: Eine Gruppe um Mori [61,64,65] führte Untersuchungen und Simulationen an Chalkopyrit (CuFeS_2) durch und beobachtete die Auswirkungen von magnetischen Zuständen und Dotierungen auf den Seebeck-Koeffizienten. Berechnungen zeigten, dass der zu erwartende Seebeck-Koeffizient beim antiferromagnetischen Zustand wesentlich höher als beim paramagnetischen ausfiel, ebenso konnten erwartete Änderungen des magnetischen Verhaltens durch Mn-Substitution in Experimenten nicht bestätigt werden.

Es scheint, als ob der Zusammenhang von magnetischen Eigenschaften und Seebeck-Koeffizienten noch nicht gänzlich verstanden ist und etwaige Verbesserungen auch von zusätzlichen Faktoren abhängen können.

Für die gezeigten Verbindungen und Untersuchungen liegen keine eigenen magnetischen Messungen vor, da diesen im Projekt eine geringe Relevanz eingeräumt wurde.

2.1.4 Optimierung der thermischen Leitfähigkeit

Grundlage jeglicher Optimierungen ist zunächst das Bestreben, die mittlere freie Weglänge l der Phononen zu verkürzen. Diese ist direkt zur Schwingfrequenz bzw. Wellenlänge der Phononen proportional, weshalb ein einzelnes Phonon niedriger Wellenlänge tendenziell den gleichen Beitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit wie mehrere, kurzwellige Phononen leisten kann. Die folgenden Konzepte konzentrieren sich zunächst auf die Streuung eines bestimmten Wellenlängenbereich, können jedoch auch für ganzheitliche Optimierungen parallel kombiniert werden [13,32,33].

Ein sehr einfaches, bereits aus Keyes' Überlegungen ableitbares Konzept ist dabei eine Vergrößerung der Einheitszelle [13,32], die sich über verschiedene Methoden erreichen lässt: Phasenwechsel, das Einbringen von Unordnung in Leerstellenschichten und daraus folgende Spannungen sowie die Besetzung von Leerstellenpositionen mit größeren Fremdatomen können zu einer Streckung der Zellparameter führen. In Folge verkürzt sich die mittlere freie Weglänge der Phononen, da die ungehinderte Bewegung des Phonons durch die Einheitszelle erschwert wird [32].

Ein weiteres, gängiges Konzept stellt die Bildung von Mischkristallen (engl. *solid solutions*) dar, bei der durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen als Punktdefekte eine Fehlordnungsstruktur erreicht wird. Ioffe *et al.* konnten 1956 zeigen [66], dass eine derartige Fluktuation der Atommasse im Gitter die Wärmeleitfähigkeit verringert, sofern die ursprüngliche Kristallstruktur beibehalten wird. Das Konzept postulierte, dass die elektrische Leitfähigkeit trotz verringertem κ beibehalten wird, da es den Unterschied der Wellenlängen von Phononen und Ladungsträgern berücksichtigt. So werden tendenziell kurzwellige Phononen an Punktdefekten gestreut, während die Fernordnung des Gitters bestehen bleibt und somit die im Verhältnis langwelligen Elektronen keiner erhöhten Streuung unterliegen. Neben kurzreichweitigen Änderungen der Dichte können sich bei Fremdatomsubstitution weiterhin Abweichungen der lokalen, elastischen Konstanten ergeben, woraus ebenfalls eine erhöhte Streuung von Phononen folgt [13,66]. In Hinblick auf die Streuung langwelligerer Phononen wurde das Konzept in Folge erweitert: Experimente mit Quantenpunkten (engl. *quantum dots*) konnten zeigen, dass diese analog zu Fremdatomen im Gitter Phononen mit einer ähnlich großen Wellenlänge streuen können. Hierbei konnte ebenfalls eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit beobachtet werden, die in diesem Fall speziell durch die Streuung langwelligerer Phononen erreicht wurde [33,67]. Diese lassen sich ebenfalls effektiv an Grenzflächen streuen (engl. *boundary scattering*), deren Dichte über eine Verkleinerung der Korngröße in den niedrigen Mikro- bis Nanometerbereich erhöht werden kann [33,68–70]. Hierbei hat sich in Experimenten besonders die SPS- bzw. FAST-Sinterung als hilfreich erwiesen; Studien belegen, dass die Größe der eingesetzten Nanopartikel während der Kompaktierung erhalten werden konnte. Es konnte gezeigt werden, dass die Wärmeleitfähigkeit durch den erhöhten Anteil an Grenzflächen im Gefüge nachhaltig verringert werden konnte, ebenso hielt sich die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit in einem überschaubaren Rahmen [32,71].

Da Phononen selten in nur einem Wellenlängenbereich auftreten und die unterschiedlichen Beiträge zur Gesamtleitfähigkeit ebenfalls zu beachten sind, liegt eine Kombination unterschiedlicher Streuungskonzepte nahe. Biswas und Kanatzidis entwickelten hierzu das Konzept der *hierarchischen Strukturen*, bei dem verschiedenen Mechanismen auf Atom-, Nano- und Makroebene kombiniert wurden. Die Mischung aus Punktdefekten, Nanoausscheidungen und Grenzflächenstreuung führte dabei zu einer äußerst effektiven Verringerung der thermischen Leitfähigkeit, die bei den eingesetzten Telluriden insgesamt zu einer Verdopplung des Gütefaktors führte [34,72].

Führt man das Streben nach einer möglichst geringen Wärmeleitfähigkeit auf die Spitze, gelangt man schließlich zum 1994 von Slack [31] etablierten *Phonon-Glass Electron-Crystal*-Konzept (PGEC). Da Gläser anerkanntermaßen die geringstmögliche thermische Leitfähigkeit aufweisen, beschäftigte sich Slack mit kristallinen Verbindungen, deren thermische Leitfähigkeiten sich der eines Glases annäherten. Die freie Weglänge eines Phonons beträgt in derartigen Materialien etwa einen Atomdurchmesser, weiterhin kann ihre thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen als quasi-unabhängig von T angesehen werden [13,31]. Für die Realisierung eines solchen Konzepts sind besondere Strukturen erforderlich: Zum einen werden tunnel- oder käfigartige Freiräume innerhalb des Kristalls benötigt – die normalerweise aus ortsfesten, stabilen Atomen aufgebaut sind – zum anderen finden sich in eben diesen Räumen Atome, die keine ortsfesten oder spezifischen Positionen relativ zu ihren Nachbarn aufweisen. Diese quasi-freien Atome können nun Bewegungen ausführen, die im Englischen als *rattling motion*, also eine Art „Klappern“ bezeichnet werden und eine effektive Streuquelle für Phononen bilden. Die elektrische Struktur und Mobilität der Ladungsträger bleibt von alledem schließlich unberührt und erfüllt weiterhin die Bedingungen eines Kristalls, wodurch sich die PGEC-Bezeichnung ergibt [13,31,32,73].

Eine Übertragung des PGEC-Konzepts auf die in Folge vorgestellten Chromsulfide liegt durchaus nahe, da sich die geordneten CrS_2 -Oktaederschichten dem EC-, die ungeordneten Defektschichten wiederum dem PG-Prinzip zuordnen lassen [39]; entsprechende Beobachtungen wurden bereits an artverwandten Verbindungen berichtet [74–76].

2.1.5 Dichte und Porosität

Dem Kompaktierungs- und Sinterprozess kommt bei der Entwicklung eines thermoelektrischen Materials eine entscheidende Position zu: Neben dem offensichtlichen Einfluss auf die mechanische Stabilität, die nur durch einen hinreichend verdichteten Festkörper gegeben ist, sind insbesondere die Auswirkungen auf die elektrische sowie thermische Leitfähigkeit von Bedeutung.

Für die elektrische Leitfähigkeit konnten sowohl empirische als auch theoretische Modellstudien eine direkte, lineare Relation zur Dichte ρ feststellen [77,78] – mit höherem Verdichtungsgrad sinkt die Zahl der möglichen Defekte, die Ladungsträger und deren Mobilität behindern könnten, sodass in einem vollständig verdichteten, porenlosen Kristall

theoretisch maximale Leitfähigkeit erreicht wird. Dass diese daher im Falle von mäßig leitfähigen Halbleitern – besonders den binären Chromsulfiden ^[79–82] – stets angestrebt wird, liegt auf der Hand.

Im Falle der thermischen Leitfähigkeit stellt sich die Situation komplexer dar: Zwar bilden im Festkörper eingeschlossene Gasporen zunächst ebenfalls Störquellen, die die Bewegung von Phononen ebenso wie die der Ladungsträger auf makroskopischer Ebene einschränken. Da dem enthaltenen Gas allerdings eine gewisse, wenn auch im Vergleich zum Festkörper ungleich kleinere, Wärmeleitfähigkeit über Strahlung zukommt, gestaltet sich die Modellierung und Vorhersage der Abhängigkeiten schwieriger. Nicht zuletzt deshalb, weil die Form und Position der Poren in Relation zum Wärmefluss starken Einfluss auf die letztendliche Wärmeleitfähigkeit ausüben ^[83–86]. Festzuhalten ist, dass sich Poren im Festkörper generell nachteilig auf die thermische Leitfähigkeit auswirken und tendenziell zur thermoelektrischen Optimierung genutzt werden können ^[38] – insbesondere bei Materialien mit hoher, initialer elektrischer Leitfähigkeit wie den ternären Chromsulfidsystemen ^[21,81].

Neben der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit hat sich dabei in den vorliegenden Untersuchungen allerdings die mechanische Stabilität als problematisch erwiesen; selbst bei relativen Dichten zwischen 90 % - 95 % erschienen die hergestellten Sulfide oftmals spröde und zerbrechlich (siehe Kapitel 4.1, ^[35]) weshalb eine eventuelle Poren-Optimierung nicht weiter verfolgt wurde.

2.2 Chromsulfide und deren Eigenschaften

Das Anwendungspotenzial ternärer und binärer Metall- und Chromsulfide als mögliche Thermoelektrika ist seit den 1960er Jahren bekannt; durch ihre geringere Effizienz im Vergleich zu den etablierteren Telluriden galt ihnen jedoch lange Zeit nur ein geringes Forschungsinteresse. Dies änderte sich mit dem Aufkommen neuer Optimierungskonzepte sowie vor dem Hintergrund der Energiewende, da sie durch ihre Zusammensetzung aus leicht und günstig verfügbaren Elementen für eine kommerzielle, umweltfreundliche Anwendung in Frage kommen ^[5,87]. Gegenüber der hohen Toxizität von Bi, Pb und Te gilt S allgemein als unbedenklich, während Chromionen niederer Valenz durch ihre äußerst schlechte Wasserlöslichkeit als vergleichsweise geringe Umweltgefahr eingestuft werden ^[38,88].

Strukturell folgen Chromsulfide einem Aufbau als Schichtsystem ^[19,80], wobei CrS_6 -Oktaeder den Grundbaustein darstellen – ein $\text{Cr}^{2+/3+}$ -Kation befindet sich dabei jeweils im Zentrum, während die S^{2-} -Anionen die Ecken des Oktaeders besetzen. In Verbindungen werden die Oktaeder jeweils über die Kanten verknüpft, woraus eine dichtest gepackte, voll besetzte Schicht mit CrS_2 -Stöchiometrie entsteht (vgl. Abbildungen 3 und 4).

Hierauf folgt jeweils eine mit Kationen und Leerstellen teilbesetzte *Defektschicht*, deren Oktaeder sich Flächen mit den angrenzenden, voll besetzten Schichten teilen und hierdurch eine Verkürzung des Cr-zu-Cr-Abstands in *c*-Richtung erzeugen.

Aus einem derartigen Aufbau folgen wiederum verschiedene Eigenschaften, welche günstige Voraussetzungen für eine Anwendung als Thermoelektrikum darstellen: So entsprechen die geschlossenen, vollbesetzten CrS₂-Schichten dem Prinzip des *quantum confinements* (vgl. Kapitel 2.1.3), wodurch, theoretisch, ein hoher Leistungsfaktor erreicht werden kann [29–31]. An den Grenzflächen der Schichten ergibt sich zudem eine zusätzliche Streumöglichkeit für Phononen in *c*-Richtung, wodurch eine niedrige thermische Leitfähigkeit erwartet wird [89,90]. In Hinblick auf die Defektschichten konnte gezeigt werden, dass die unbesetzten Oktaederplätze als Streuzentrum für Phononen fungieren [90], während sich aus den besetzten Positionen weiteres Optimierungspotenzial ergibt: So kann durch eine Substitution mit Fremdatomen sowohl die thermische (Phononenstreuung) als auch die elektrische Leitfähigkeit (Valenz) beeinflusst werden; bei den ternären Chromsulfiden konnte zudem ein Wirkung der Ordnung- bzw. Unordnung der Defektschichtenbesetzung auf die elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden (s. Kapitel 2.2.2).

Weiterhin lassen sich Cr₂S₃ und Cr₃S₄ bzw. deren Derivate hinsichtlich des Einflusses von magnetischer und Valenzstruktur auf die thermoelektrischen Eigenschaften (vgl. Kapitel 2.1.3) untersuchen: So kann anhand einer Gegenüberstellung des gemischtvalenten Cr₃S₄ (Cr^{2+/3+}) zu Cr₂S₃ (Cr³⁺) ein möglicher Einfluss der Spinentropie untersucht werden [61,62,91]; ebenfalls wurde in Grundlagenstudien der Chromsulfide deutlich, dass sich die Magnetisierung und der Übergang zur ungeordneten Phase (z.B. Antiferro- zu Paramagnetismus in CuCrS₂) auf Ladungsträgermobilität und Seebeck-Koeffizienten auswirken [63,92–94]. Beide Punkte wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht in größerem Rahmen untersucht. Die folgenden Unterkapitel widmen sich nun den spezifischen, untersuchten Verbindungen und ihren jeweiligen Eigenschaften.

2.2.1 Realstruktur binärer Chromsulfide Cr₂S₃ und Cr₃S₄

Die binären Chromsulfide Cr₂S₃ und Cr₃S₄, mit besonderem Fokus auf ersterem, bilden die materielle Basis für die vorliegende Arbeit. Beide Verbindungen leiten sich im Grundsatz von der NiAs-Struktur ab, wobei jeder zweiten Schicht von Metall-Kationen ein Teil eben dieser geordnet entfernt wurde [26]. Es resultiert der bereits beschriebene Aufbau aus CrS₂- und Defektschichten; je nach Stöchiometrie und Cr-S-Verhältnis können dabei jedoch sowohl verschiedene Polytypen [19,79] als auch unterschiedliches Leitungsverhalten auftreten. So zeigt Cr₃S₄ metallisches, Cr₂S₃ hingegen halbleitendes Verhalten [21,81,93] – bei letzterem entscheiden Abweichungen von der Idealstöchiometrie zudem, ob *n*- oder *p*-Leitung vorliegt. Beide Verbindungen werden im Folgenden vorgestellt und hinsichtlich Struktur, Aufbau und Eigenschaften genauer erläutert.

Cr_2S_3 kristallisiert, wie in Abbildung 3 gezeigt, in zwei unterschiedlichen Polytypen, die sich im Aufbau der bereits beschriebenen CrS_2 - und Defektschichten voneinander unterscheiden. So folgt die rhomboedrische $R\bar{3}$ -Phase einer A - B - C -Stapelfolge der Kationenschichten, die mit jeweils einer vollbesetzten CrS_2 -Schicht alterniert, während in der primitiv-trigonalen $P\bar{3}1c$ -Phase die mittlere Konfiguration der $R\bar{3}$ -Kationenschicht nicht auftritt und somit eine A - B -Stapelfolge vorliegt – die c -Achse der Einheitszelle ist in der Folge um ein Drittel verkürzt [79,95,96]. Die $R\bar{3}$ - stellt dabei die Gleichgewichtsphase dar, während die $P\bar{3}1c$ häufig in durch Sinterung kompaktierten Materialien zu finden ist [79,95]. Grund hierfür ist ein während der Kompaktierung auftretender Verlust von Schwefel, der sich infolge der hohen Temperaturen verflüchtigt und zum Phasenwechsel führt [79,80,97]. Dieser erhöht das metallische Verhalten des Materials; im Vergleich zur rhomboedrischen Phase steigt die elektrische Leitfähigkeit an, während der Seebeck-Koeffizient abnimmt [80].

Stöchiometrische Abweichungen entscheiden bei Cr_2S_3 außerdem, welche Art von Ladungsträgern auftritt – so wurde beobachtet, dass bei einem Cr -Überschuss n -Leitung, bei einem Cr -Defizit hingegen p -Leitung vorliegt [63]. Die Herstellung und Erhaltung einer kompaktierten, rhomboedrischen Phase war daher ein Hauptanliegen dieses Forschungsprojekts, da diese im Gegensatz zur primitiv-trigonalen bisher kaum untersucht wurde [80,81,94,98,99] und weitergehende, strukturelle Optimierungen in der Gleichgewichtsphase durchgeführt werden sollten.

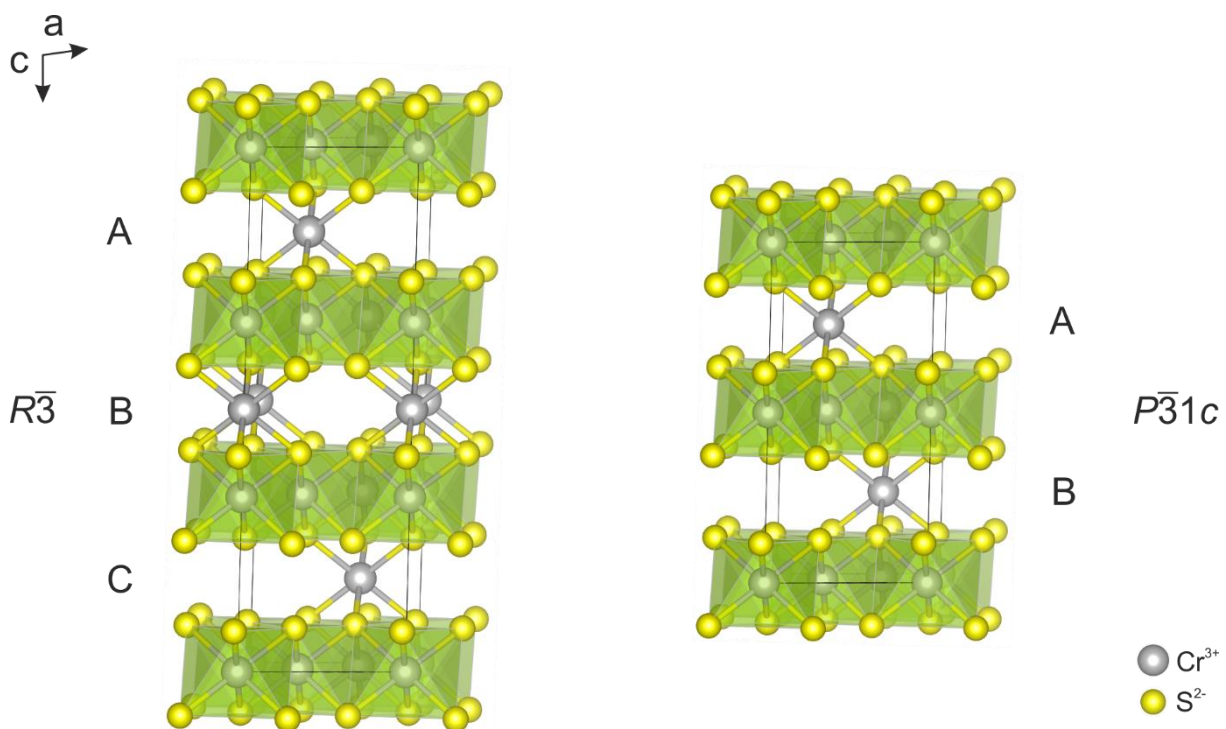


Abbildung 3: Gegenüberstellung der rhomboedrischen $R\bar{3}$ - (links) und primitiv-trigonalen $P\bar{3}1c$ -Strukturen (rechts) des Cr_2S_3 in Blickrichtung $[010]$; die CrS_2 -Oktaederschichten sind dabei grün hervorgehoben. Beiden Strukturen besitzen den gleichen Grundaufbau, unterscheiden sich aber in der Stapelfolge der Defektschichten in c -Richtung. Es gilt zu beachten, dass die $R\bar{3}$ -Struktur zur besseren Vergleichbarkeit nicht in rhomboedrischer Aufstellung gezeigt ist.

Diese können durch Substitutionen sowohl im Anionen- als auch im Kationengitter durchgeführt werden, wobei erstere bereits mit Se anstelle von S durchgeführt wurde und sowohl eine Erhöhung des Leistungsfaktors als auch eine niedrige thermische Leitfähigkeit zeigte [99]. Die Auswirkungen einer Kationensubstitution sind hingegen wenig bekannt, weswegen diese in der vorliegenden Arbeit mit verschiedenen Elementen durchgeführt wurden, die hinsichtlich Valenz und Atomradius unterschiedliche Kompatibilitäten zum Cr^{3+} aufwiesen. So wurde mit V^{3+} ein strukturell kompatibles, mit Ti^{4+} ein bedingt kompatibles und schließlich Sn^{4+} ein strukturell inkompatibler Substituent gewählt. Vorstudien mit compatiblen V^{3+} konnten dabei bereits zeigen, dass die rhomboedrische Phase durch kleine Substitutionsmengen nicht beeinflusst wird, während sich Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient metallischem Verhalten annähern [24]. Ein Vergleich mit weniger kompatiblen Kationen erscheint daher sinnvoll, da diese eine potenziell effektivere Phononen-Streuquelle darstellen und deren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften diesem gegenübergestellt werden kann.

Cr_3S_4 , das grundsätzlich Antiferromagnetismus und metallisches Verhalten zeigt [19,81,100–102], kristallisiert bei Raumtemperatur in der monoklinen Raumgruppe $I2/m$ und ist in dieser im Strukturmodell in Abbildung 4 gezeigt:

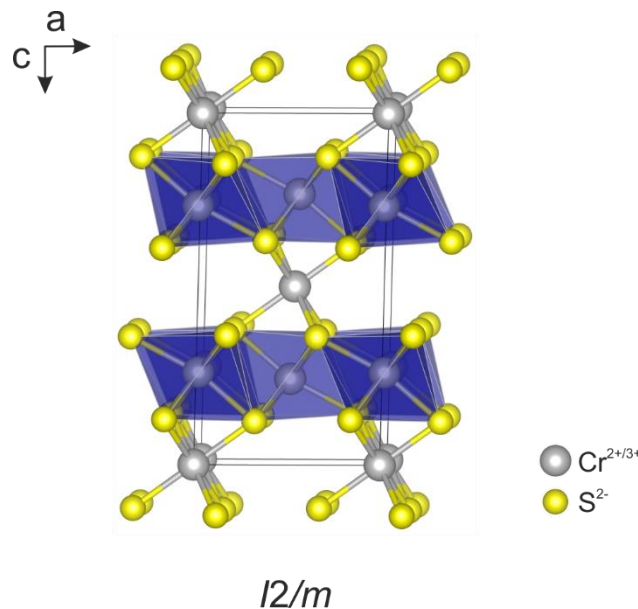


Abbildung 4: In Blickrichtung $[010]$ betrachtete Modelldarstellung von Cr_3S_4 in monokliner $I2/m$ -Struktur mit farblich hervorgehobenen CrS_2 -Schichten. Diese sind jeweils voll mit Cr^{3+} -Kationen besetzt, während in den Defektschichten jeweils die Hälfte der verfügbaren Oktaederplätze durch Cr^{2+} besetzt ist. Diese Besetzung alterniert in zwei Varianten, sodass sich für die teilbesetzten Defektschichten eine A-B-Folge ergibt [95,96].

Auf jeweils eine vollbesetzte CrS_2 -Schicht mit Cr^{3+} -Kationen folgt eine halbbesetzte Defektschicht, in der Cr^{2+} die jeweiligen $2(a)$ -Oktaederplätze besetzt. Durch zwei verschiedene Besetzungsmöglichkeiten ergibt sich für die Defektschichten eine A-B-Stapelfolge innerhalb der Einheitszelle. Sowohl Cr_3S_4 als auch sein ebenfalls untersuchtes Derivat NiCr_2S_4 können bei eingebrachter Unordnung in die Defektschicht eine Phasenumwandlung von $I2/m$ hin zu $P6_3/mmc$ eingehen – diese wird detaillierter in Kapitel 2.2.2 für NiCr_2S_4 beschrieben, ist jedoch zu Cr_3S_4 analog [25,26].

2.2.2 Realstruktur ternärer Chromsulfide CuCrS_2 und NiCr_2S_4

Bei den ternären Chromsulfiden CuCrS_2 und NiCr_2S_4 handelt es sich um sogenannte geordnete Defektphasen (engl. *ordered-defect phases*), die ebenso wie die binären, bereits beschriebenen Chromsulfide aus einer abwechselnden Folge von CrS_2 - und Defektschichten bestehen. Die CrS_2 -Schichten sind dabei dichtest gepackt und voll besetzt, während in den Defektschichten ein Netzwerk aus Tetra- und Oktaederplätzen teilweise durch Kationen der tertiären Komponente (Cu^+ bzw. Ni^{2+}) besetzt ist [25,26,103].

Während durch die Zweidimensionalität der CrS_2 -Schichten bereits gute Voraussetzungen für eine thermoelektrische Anwendung gegeben sind, ist es insbesondere die Besetzung der Kationenschichten, die einen entscheidenden Einfluss auf Struktur und Eigenschaften ausübt: Abhängig vom Grad der Ordnung bzw. Unordnung dieser Besetzung kann NiCr_2S_4 beispielsweise in einer komplett geordneten 2D-Überstruktur in $I2/m$ oder einer unstöchiometrischen, unterbesetzten NiAs-Phase auftreten [25,26], während mit steigender Unordnung der Cu^+ -Kationenbesetzung in CuCrS_2 eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit einhergeht [59,92]. Änderungen der Kationenordnung sind in erster Linie temperaturabhängig [25,104,105], können jedoch auch synthetisch durch gezieltes, chemisches Ausdünnen oder Elektronenbeschuss herbeigeführt werden [27,36]. Hieraus ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Einflussnahme auf Phase und Struktur der ternären Sulfide, welche im Folgenden für die zwei untersuchten Verbindungen gezeigt werden sollen. CuCrS_2 und dessen Eigenschaften werden dabei ausführlicher beschrieben, da es in eigenen Vorstudien und der Masterarbeit des Autors eingehend untersucht wurde [27,106].

Das in Vorstudien zur vorliegenden Arbeit untersuchte, antiferromagnetische CuCrS_2 kristallisiert bei Raumtemperatur in der trigonalen Raumgruppe $R3m$ und zeigt halbleitende Eigenschaften des p -Typs [103]. Das Material bildet dabei, wie in Abbildung 5 im Modell zu sehen, eine geordnete Schichtstruktur: Zwischen dichtest gepackten CrS_2 -Schichten, deren Aufbau dem NaFeO_2 -Strukturtyp äquivalent ist, liegen dabei drei teilbesetzte Kationenschichten in A-B-C-Stapelfolge, wobei die Cu^+ -Kationen jeweils die Hälfte der möglichen Tetraederplätze besetzen [109–111]. Im geordneten Zustand zeigt sich dabei ein leichter Versatz der Cu^+ -Anordnungen, wobei sich die Kationen innerhalb einer Schicht jeweils gleichförmig näher an der vorhergehenden CrS_2 -Schicht und abgesetzt von der jeweils folgenden befinden. Die Cu^+ -Kationen sind dabei äußerst mobil; das Material zeigt ab 400 °C ionenleitende Eigenschaften, aus denen eine resultierende, äußerst niedrige thermische Leitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen nachgewiesen werden konnte [63,105,111,112]. Hieraus ergaben sich in Verbindung mit der elektrisch günstigen Schichtstruktur des Systems Gütefaktor-Werte von bis zu $zT = 2$ bei Raumtemperatur [59,63]. Vor dem Hintergrund der bisherigen, vollständigen Ordnung des Cu^+ in der Defektschicht wurde nun versucht, die Eigenschaften des Materials durch das Einbringen von Unordnung in diese Schichten weiter zu verbessern. Vorhergehende Studien konnten beispielsweise zeigen, dass durch erhöhte Unordnung zuvor feste Cr^{3+} -Ionen aus den vollbesetzten CrS_2 -Schichten gelöst und in die Defektschichten verschoben werden können – durch die erreichte Selbst-Dotierung konnten sowohl die elektrische Leitfähigkeit erhöht

als auch die thermische reduziert werden, da durch die eingebrachten Ionen eine zusätzliche Streuung von Phononen beobachtet wurde ^[59].

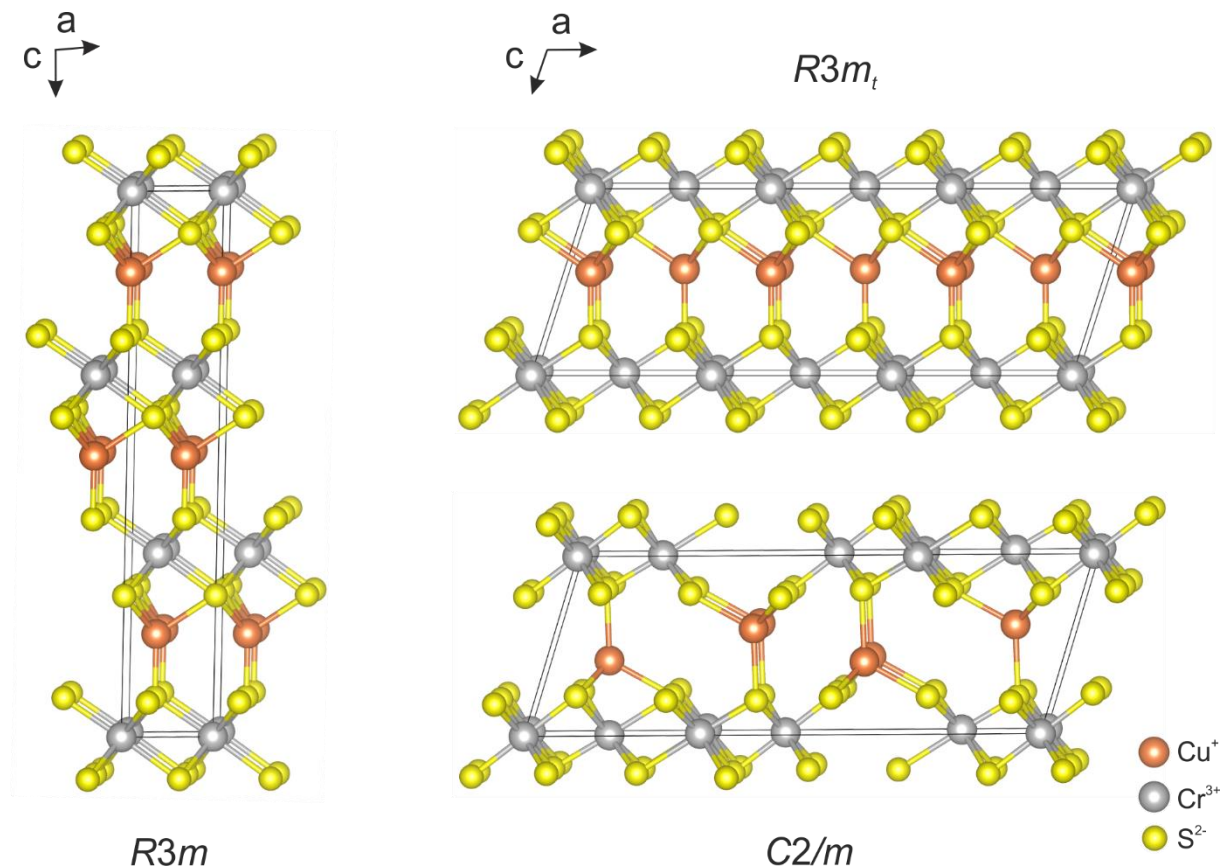


Abbildung 5: Modelldarstellung des CuCrS_2 -Systems in $R3m$ -Struktur (links), die zur besseren Darstellung des Übergangs in monokline Aufstellung transformiert wurde ($R3m_t$ rechts oben). Wird dem Material durch Deinterkalation ein Drittel seiner Cu^+ -Kationen entzogen, stellt sich die monokline Phase $C2/m$ (rechts unten) mit verzerrten CrS_6 -Oktaedern ein. Das Volumen der Einheitszelle verkleinert sich, ebenso reduziert sich die Besetzung der Cu^+ -Kationenschicht, während die Cu^+ -Positionen nun von einer gleichförmigen auf eine alternierende Anordnung zu den äußeren CrS_2 -Schichten wechseln ^[27,96,107,108].

In eigenen Experimenten wurde daher der Versuch unternommen, durch gezieltes, chemisches Entfernen eines Drittels der Cu^+ -Kationen erhöhte Unordnung in den jeweiligen Schichten und damit eine Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften zu erreichen. Dies wurde über das Verfahren der *Deinterkalation* erreicht, bei dem Presslinge des Materials einer Acetonitril-Jod-Lösung ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{I}$) ausgesetzt wurden, die Cu^+ -Ionen aus diesem herauslöste und als CuI band ^[36]. Abbildung 5 zeigt das Verhältnis der ursprünglichen Struktur zum resultierenden $\text{Cu}_{0.66}\text{CrS}_2$ -System, welches in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ kristallisiert und eine Überstruktur mit verdreifachtem a -Parameter aufweist. Die $R3m$ -Phase kann dabei zunächst über eine Transformation ^[27] in monokline Aufstellung überführt werden ($R3m_t$), wodurch die Unterschiede zur deinterkalierten Phase deutlicher sichtbar werden. Nach der Deinterkalation des Kationenanteils zeigt die Cu^+ -Schicht nun eine Unordnung, in der die zuvor gleichförmig aufgereihten Positionen wechselseitig variieren. Zudem konnte eine Verzerrung jedes zweiten CrS_6 -Oktaeders nachgewiesen werden, welche auf eine Teiloxidation von Cr^{3+} - auf Cr^{4+} -Kationen zurück-

geführt wurde. Die resultierende, sogenannte *Jahn-Teller*-Verzerrung führte zu einer Verkleinerung der Zellparameter. Weitergehende Experimente zeigten, jedoch, dass die erzeugte Überstruktur nicht stabil war: In Heizexperimenten zeigte sich bei Temperaturen ab 400 K eine erhöhte Unordnung der Defektschicht, welche mit einer Phasenumwandlung einherging, bei weiterer Erhöhung auf über 503 K ging die Struktur schließlich in die Spinellphase CuCr_2S_4 und stöchiometrisches CuCrS_2 über; letztere Umwandlung konnte zudem durch Elektronenbeschuss im TEM herbeigeführt werden. Abschließende thermoelektrische Messungen blieben aufgrund der thermischen Instabilität aus, weshalb eine eventuelle Verbesserung durch die eingeführte Unordnung nicht dargelegt werden konnte [27,106].

NiCr_2S_4 ist ein antiferromagnetisches Derivat des Cr_3S_4 , bei dem ein Drittel des strukturbildenden Chroms durch Ni substituiert wurde. Es kristallisiert bei Raumtemperatur ebenfalls in monokliner $I2/m$ -Struktur [19,113], die schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist:

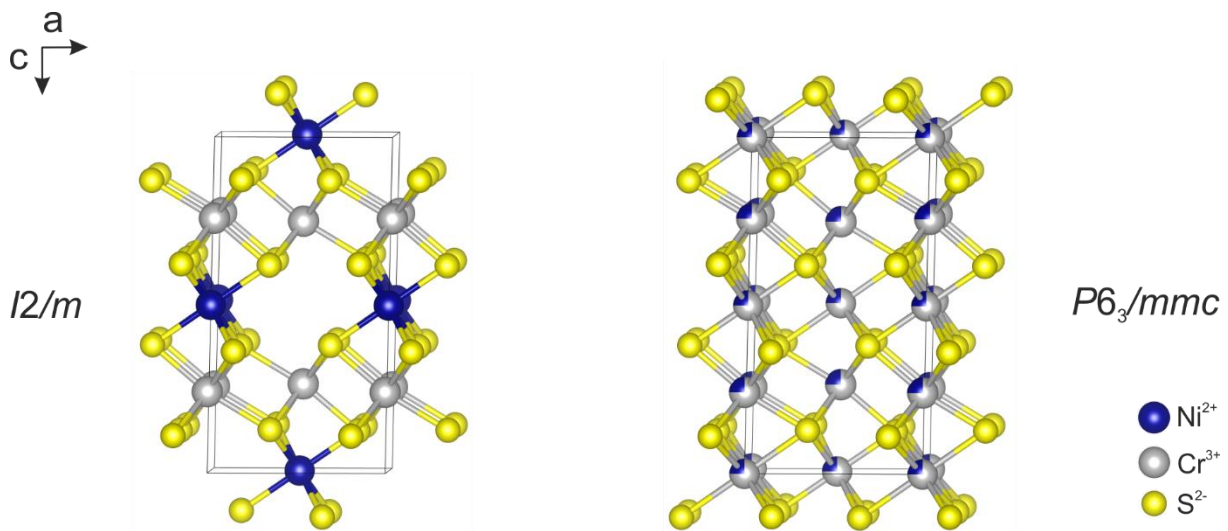


Abbildung 6: Modelldarstellung der monoklinen $I2/m$ -Struktur des NiCr_2S_4 (links) im Vergleich zur elektronenstrahlinduzierten, hexagonalen Phase $P6_3/mmc$ (rechts). Das Material ist hierbei ähnlich wie Cr_2S_3 aus CrS_6 -Oktaederschichten aufgebaut, zwischen denen in einer A-B-Stapelfolge teilbesetzte Defektschichten mit Ni^{2+} -Kationen folgen. Beim Phasenübergang bildet sich eine Struktur des NiAs -Typs mit Kationendefizit aus, die vorhandenen Kationenplätze sind nun statistisch jeweils zu $\frac{3}{4}$ mit Cr^{3+} und $\frac{1}{4}$ mit Ni^{2+} besetzt [25,96,114].

Auf eine vollbesetzte CrS_2 -Schicht folgt jeweils eine Kationenschicht nach A-B-Stapelung, in der 50 % der verfügbaren Oktaederplätze mit Ni^{2+} -Kationen besetzt sind. Diese Besetzung stellt NiCr_2S_4 gegenüber anderen Metallsubstitutionen heraus, da die Ni^{2+} -Kationen ausschließlich Positionen in der Defektschicht besetzen und keine Cr^{3+} -Plätze in den CrS_2 -Schichten substituieren [102,113]. Die hieraus folgende Struktur bildet, ähnlich derer von CuCrS_2 , eine geordnete Defektphase, deren (thermoelektrische) Eigenschaften über die Verteilung und Ordnung der Kationen in den Defektschichten beeinflusst werden können [103]. Die Leitfähigkeit wurde im Vergleich zum metallischen Cr_3S_4 durch die Ni-Substitution gesenkt, sodass halbleitendes Verhalten des n -Typs beobachtet wird [81,102,103].

In ihrer Gleichgewichtsphase weisen sowohl Cr_3S_4 als auch NiCr_2S_4 eine geordnete Besetzung der Defektschichten auf, wobei die bereits erwähnte halbe Besetzung der Schicht lediglich auf den $2(a)$ -Oktaederplätzen erfolgt – die ebenfalls vorhandenen $2(d)$ -Plätze bleiben in der idealen Struktur beider Verbindungen unbesetzt [25]. Wird nun extrinsische Energie in das System gebracht, sei es durch erhöhte Temperaturen oder Elektronenbeschuss, gewinnen die Kationen der Defektschicht an Mobilität und beginnen, die zuvor leeren $2(d)$ -Oktaederplätze zu besetzen. Die dabei entstehende Unordnung führt schließlich zu einem Ordnung-zu-Unordnungs-Übergang, der thermisch über 1133 K und nach wenigen Sekunden im Elektronenstrahl, unabhängig von der Temperatur, induziert werden konnte [25,36]. Wie in Abbildung 6 dargestellt, geht das Material dabei in eine hexagonale Struktur der Raumgruppe $P6_3/mmc$ über – die zuvor auf die Defektschichten beschränkten, unbesetzten Kationenplätze sind in dieser Form statistisch auf alle Kationenschichten verteilt. Auf die ideale Einheitszelle der zweiten Phase bezogen ergibt sich somit eine statistische Besetzung jeder Kationenposition zu 75 % mit Cr^{3+} - sowie zu 25 % mit Ni^{2+} -Kationen [25].

3 Experimentelle und analytische Methoden

Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über die experimentellen und analytischen Methoden gegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden. Da die Synthese, Sinterung zu Festkörpern sowie Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften extern im Institut für Anorganische Chemie bzw. dem Fraunhofer IPM durchgeführt wurden, werden diese in Kapitel 3.1 lediglich kurz beschrieben. Messungen über Röntgenbeugung erfolgten ebenfalls im Institut für Anorganische Chemie; die Methode wird wegen ihrer Relevanz für die Arbeit trotzdem in Grundzügen erläutert. Weiterhin wird auf eine Ausführung des grundlegenden Funktionsprinzips eines Transmissions-Elektronenmikroskops verzichtet, wozu an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen sei [115-117].

3.1 Synthese und Sinterung

Sämtliche Ausgangsmaterialien der hier behandelten Proben wurden im Institut für Anorganische Chemie synthetisiert. Beim hierbei angewendeten Verfahren der Hochtemperatur-Vakuumsynthese wurden zunächst hochreine Elemente ($> 99\%$) stöchiometrisch in eine Quarzglasampulle eingewogen und diese nach mehreren Argonspülungen auf Hochvakuum ($< 10^{-4}$ mbar) evakuiert und verschmolzen, um einen adäquaten Sauerstoffausschluss während der Synthese zu gewährleisten. Im Anschluss folgte ein Erhitzen der Ampullen auf 1273 K, wobei die ternären Chalkogenide für drei Tage dort gehalten wurden, während bei den binären eine daran anschließende, eintägige Temperung bei 723 K erfolgte.

Eine praktische, technische Anwendung thermoelektrischer Materialien erfordert deren Verdichtung zu einem homogenen Festkörper. Hierzu wird in der Regel das Verfahren des *Spark Plasma Sintering* (SPS) angewendet, für welches sich aufgrund der bisher nicht nachweisbaren Funken- und Plasmabildung inzwischen der treffendere Begriff *Field-Assisted Sintering Technique* (FAST) etabliert hat [118-122]. Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten, kompaktierten Proben wurden über das FAST-Verfahren gesintert; Begriffe wie *gesintert* oder *kompaktiert* werden im Folgenden synonym verwendet und beziehen sich auf das FAST-Verfahren. Beim FAST-Verfahren wurden die Ausgangspulver in einer Pressform zwischen zwei Stempeln (Graphit bzw. Titan-Zirkon-Molybdän, TZM, ab Drücken über 80 MPa) einem axialen Druck ausgesetzt und mit gepulstem Gleichstrom über Stromwärme auf Temperaturen zwischen 998 K und 1298 K erhitzt. Durch die geringe Leitfähigkeit der Sulfide leitete der Strom dabei nicht durch die Pulver selbst, sondern die Presswerkzeuge, weshalb das Erhitzen von außen erfolgte. Die Sinterung nahezu aller untersuchter Proben erfolgte bei Projektpartnern am Fraunhofer IPM Freiburg, wobei einzelne ternäre Sulfide in der AG Leineweber der TU Bergakademie Freiberg gesintert wurden.

3.2 Konventionelle Probenpräparation

Um die Struktur und das Gefüge eines Materials zu untersuchen, das als makroskopischer Festkörper technisch angewandt werden soll, bietet sich die Präparation einer TEM-Probe aus eben diesem Körper heraus besonders an. Gängige Methoden sind dabei die konventionelle Präparation über mechanisches Dünnen und anschließende Ionenpolitur mit Ar^+ [123,124], Ultramikrotomie [125,126] sowie das Verfahren des fokussierten Ionenstrahls (*Focused Ion Beam*, FIB) [127]. In der vorliegenden Arbeit wurde dabei ausschließlich auf die konventionelle Präparation zurückgegriffen, da sich sowohl Ultramikrotomie als auch die FIB-Methode in vorhergehenden Studien [106] als ungeeignet erwiesen hatten. Das Material hatte sich trotz Einbettung als zu spröde für die Sektion erwiesen, weshalb sich letztendlich kein Mehrwert gegenüber einem Pulver ergab. Im Falle der FIB-Präparation führte der stark ionenleitende Charakter der Chalkogenide zu einer signifikanten Implantation von Ga^+ -Ionen [128,129], wodurch eine sinnvolle, stöchiometrische Analyse im Anschluss nicht mehr möglich war.

Bei der konventionellen Präparation wurde der aus dem Sintern erhaltene Pressling zunächst über eine Diamantbandsäge in ca. 500 μm dicke Scheiben geschnitten, aus denen im Anschluss mit einem Ultraschallschneider runde Rohproben mit 3 mm Durchmesser ausgeschnitten wurden. Diese wurden mit Aceton-löslichem Kleber auf einem Probenhalter befestigt über ein Schleif- und Poliergerät auf eine Dicke von 100 μm geschliffen, wobei ein gleichmäßiger Abtrag von beiden Seiten erfolgte. Die erhaltenen Dünnscheiben wurden dann in einem Gatan *Dimple Grinder II* gedünnt, wobei eine kreisförmige Vertiefung in der Mitte der Probe geschliffen wurde, die an ihrer dünnsten Stelle etwa 30 μm Material zurückließ. Für die finalen Materialabtrag wurde ein Gatan *Precision Ion Polishing System* (PIPS) verwendet, wobei die Probe über spannungsregulierten Beschuss mit Ar^+ -Ionen so lange behandelt wurde, bis ein Loch mit elektronentransparenten Rändern entstand. Um einer ausgeprägten Amorphisierung oder zu großem mechanischen Abtrag [129,130] der teilweise instabilen Proben vorzubeugen, wurden die Beschleunigungsspannungen dabei reduziert und die Bestrahlungszeiten verlängert, bis ein optimales Programm gefunden werden konnte: Hierbei wurde zunächst bei einer Spannung von 3 kV für 1 h gedünnt, gefolgt von jeweils 2 h bei 2,8 kV und 2,5 kV. In Schritten von 0,5 h wurde folgend so lange gedünnt, bis ein Loch in der Probenmitte erkennbar war; die Probe wurde im Anschluss entnommen.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Für das Verständnis und die gezielte Manipulation der Eigenschaften eines thermoelektrischen Materials ist die genaue Kenntnis seiner Struktur unerlässlich. In idealer Ergänzung zur gemittelten Struktur- und Phasenuntersuchung der Röntgenbeugung liefert TEM Informationen zum Probenmaterial auf lokaler Ebene mit bis zu atomarer Auflösung.

Die lokale Kristallstruktur kann dabei über Elektronenbeugung untersucht werden, wobei die beiden Modi der Feinbereichselektronenbeugung (engl. *Selected Area Electron Diffraction*, SAED) sowie Präzessionselektronenbeugung (engl. *Precession Electron Diffraction*, PED) angewandt wurden. Bei der PED wird der Elektronenstrahl in kleinen Winkeln $< 3^\circ$ von der optischen Achse gekippt und anschließend in einer Kegelform um diese präzediert, wodurch mehrere Teil-Beugungsbilder außerhalb der Achse erhalten und im Anschluss zu einem Gesamtbild gemittelt werden. Dieses Vorgehen reduziert die Effekte mehrfacher Beugung deutlich und stellt zuvor überlagerte Unterschiede in den Intensitäten der Reflexe deutlicher heraus [131].

Neben nanostrukturellen Untersuchungen über hochaufgelöste TEM war für die gezeigten Chromsulfide die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *Scanning TEM*, STEM) von entscheidender Bedeutung: Hierbei wird ein punktfokussierter Primärstrahl über Ablenkspulen zeilenweise über das Probenmaterial gerastert, wodurch eine ortsauflösende Abbildung ermöglicht wird. Für die Bildgebung im STEM-Modus wurde ein annularer Dunkelfelddetektor (engl. *High-Angle Annular Dark Field*, HAADF) verwendet, wobei Elektronen erfasst werden, die in hohen Winkeln von der Probe gestreut werden. Dies geschieht in erster Linie über Rutherford-Streuung (Coulomb'sche Wechselwirkungen mit den Atomkernen), weshalb der Kontrast im HAADF-STEM von der Probendicke und insbesondere der Kernladungszahl Z abhängt – ein Massen- bzw. Z -Kontrast ist zu sehen. Weiterhin wurde in dieser Arbeit hochaufgelöste (engl. *high-resolution STEM*, HRSTEM) Rastertransmissionselektronenmikroskopie verwendet – beim hierfür genutzten Mikroskop konnte die Orts- und Energieauflösung über die sphärische C_s -Aberrationskorrektur erheblich gesteigert werden, sodass sich Strukturen mit atomar aufgelöstem Z -Kontrast abbilden ließen [132,133].

Beide Methoden können zudem durch die Ortsauflösung in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) detaillierte Elementverteilungskarten, sogenannte *Maps* erstellen, die eine qualitative und quantitative Abbildung der Probenzusammensetzung ermöglichen. Der Fehlerbereich der Methode liegt dabei üblicherweise zwischen 1-5 at%. Zusätzlich zu den verschiedenen Modi des Mikroskops lassen sich unterschiedliche Typen von Probenhaltern einsetzen, um ein Material z.B. unter Einfluss kryogener oder erhöhter Temperatur in Echtzeit bzw. *in situ* zu untersuchen. Für diese Arbeit wurden sowohl ein Heizhalter im Bereich von Raumtemperatur bis 743 K sowie ein Flüssigstickstoff-gekühlter Kühler bei 95 K verwendet, wobei die Temperatur bei Bedarf durch paralleles Heizen erhöht werden konnte.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) nutzt, ähnlich dem Funktionsprinzip des STEM, einen gerasterten, fokussierten Elektronenstrahl. Bei der Interaktion von Primärstrahl und Probe entstehen dabei – neben anderen Wechselwirkungen – zwei Typen von austretenden Elektronen, die unterschiedliche Informationen über die untersuchte Probe liefern: Sekundärelektronen (SE) werden durch inelastische Interaktion aus den Schalen der Probenatome herausgelöst, weisen eine niedrige Energie auf und stammen aus der direkten Oberfläche. Der Kontrast im SE-Bild liefert daher hauptsächlich Informationen über die Probentopografie. Rückstreuielektronen (RSE) haben, ursprünglich vom Primärstrahl stammend, die Probe nach elastischen Streuprozessen wieder verlassen. Ihre Energie ist generell höher als die der Sekundärelektronen und abhängig von der Kernladungszahl der Probenatome – ein Massenkontrast entsteht, wobei schwerere Elemente durch eine höhere Anzahl an RSE heller erscheinen ^[134,135]. REM sind zudem häufig mit einem EDX-Detektor ausgestattet, der eine zusätzliche Analyse der Probenzusammensetzung ermöglicht.

3.5 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung, nach der englischen Bezeichnung *X-Ray Diffraction* auch XRD, ist eine effektive Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Ein über Blenden gelenkter, monochromatischer Röntgenstrahl interagiert dabei mit den periodisch angeordneten Elektronenwolken einer kristallinen Probe, wobei es zur Beugung und Reflexion des Strahls kommt. An unterschiedlichen Netzebenen gebeugte Strahlen können dabei konstruktiv interferieren, sofern deren Weglängenunterschied ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge λ ist. Für diesen Fall, der nur unter bestimmten Einfallswinkeln θ auftritt, lässt sich aus der Bragg'schen Gleichung der Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmen ^[135,136]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (15)$$

Die Lage der Reflexe in den erhaltenen Diffraktogrammen gibt dabei qualitativen Aufschluss über die Kristallstruktur der Probe, da die Positionen und Intensitätsverhältnis spezifisch für Material und Phase sind.

Je nach Art der zu untersuchenden Probe kann mit verschiedenen Geometrien gearbeitet werden; für Bulkproben wird dabei meist die sogenannte *Bragg-Brentano* oder auch Reflexionsgeometrie genutzt, wobei der Röntgenstrahl von der Probenoberfläche reflektiert wird und anschließend auf den Detektor trifft. Für Untersuchungen an Pulvern wird die *Debye-Scherrer*- bzw. Transmissionsgeometrie verwendet, wobei das Probenmaterial in eine Glaskapillare eingeschlossen und durchstrahlt wird.

Beugungsdaten aus Pulvermessungen können weiterhin über die sogenannte *Rietveld*-Verfeinerung verarbeitet werden, bei der ein theoretisches Modellprofil mathematisch so angepasst wird, dass es schließlich den Experimentaldaten entspricht. Die Verfeinerung gibt Aufschluss über probenspezifische Parameter wie deren quantitative Phasenzusammensetzung, Spannungen und Vorzugsorientierung der Kristallite ^[136,137].

3.6 Messung thermoelektrischer Eigenschaften und Dichte

Die thermoelektrischen Eigenschaften eines Materials ergeben sich aus den beiden Leitfähigkeiten σ und κ sowie dem Seebeck-Koeffizienten S , aus deren Zusammenspiel der Gütefaktor zT folgt (vgl. Formel 1). Sämtliche Eigenschaften werden in der Regel an verdichteten Festkörpern gemessen, wobei je nach Eigenschaft unterschiedliche Methoden angewandt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit σ wird über die sogenannte *van-der-Pauw*-Methode gemessen, bei welcher der zu messende Festkörper mit zwei gegenüberliegenden Kontaktpunktpaaren versehen wird. Am ersten Paar wird in Folge ein definierter Strom angelegt, während am gegenüberliegenden Paar die abfallende Spannung gemessen wird. Aus dieser lässt sich mithilfe der bekannten Schichtdicke des Körpers der spezifische Widerstand ρ bzw. dessen Inverse σ bestimmen. Mit dem gleichen Aufbau lässt sich weiterhin der Hall-Koeffizient A_H bestimmen, aus dem sich wiederum die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit ableiten lassen ^[138].

Im Falle des Seebeck-Koeffizienten S wird in der Regel der gleiche Aufbau wie für σ verwendet und die Eigenschaften parallel gemessen. Für S wird dabei ein definierter Temperaturgradient über ein Heiz- und Kühlelement an das Material angelegt und die abfallende Potenzialdifferenz über senkrecht zur Pressrichtung angebrachte Thermoelemente bestimmt. Soll der Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden, wird bei der Messung der anliegende Gradient konstant gehalten, während die Umgebungstemperatur variiert wird ^[6,13].

Die thermische Leitfähigkeit κ wird zumeist nicht direkt gemessen, da eine genaue Bestimmung bei erhöhten Temperaturen aufgrund der Strahlungsverluste oft nicht hinreichend genau möglich ist ^[6,13]. Stattdessen kann sie aus der Temperaturleitfähigkeit oder auch Wärmediffusivität a bestimmt werden, die sich direkt messen lässt und über Dichte ρ und spezifische Wärmekapazität C_p in κ überführt werden kann:

$$\kappa = \rho(T) \cdot C_p(T) \cdot a(T) \quad (16)$$

Zur Messung von a wird nach aktuellem Stand eine sogenannte *Laserflash*-Apparatur verwendet. Die zu messende Probe wird dabei parallel zur Pressrichtung mit einem gepulsten Laser bestrahlt, während ein Infrarotsensor auf der gegenüberliegenden Seite die Temperaturschwankungen im Material registriert. Die erreichten Temperaturspitzen

werden schließlich in Relation mit der Temperatur des *steady state* einer kontinuierlichen Erwärmung gesetzt, woraus sich a ergibt [6,13,139,140].

Die in Tabelle 1 angegebenen, absoluten Dichten wurden archimedisch ermittelt (ISO 5018:1983), wobei Ethanol als Tauchmedium genutzt wurde.

3.7 Geräte und Programme

Die Strukturanalysen im TEM und STEM wurden an vier verschiedenen Geräten durchgeführt, die im Folgenden aufgeführt sind. Wurden die Messungen extern durchgeführt, ist dies entsprechend vermerkt.

- **FEI Tecnai F30 G² STwin** mit Feldemissionskathode (FEG) bei 300 kV und sphärischem Aberrationskoeffizienten $C_s = 1.2$ mm. STEM-EDX-Messungen wurden mit einem HAADF- und EDAX Si/Li-Detektor durchgeführt. *In situ* Heiz- und Kühlexperimente erfolgten über einen Gatan Heizhalter, Modell 652 bis 743 K sowie einen Gatan Kühthalter, Modell 613, bei 95 K.
- **JEOL JEM-2100** mit LaB₆-Kathode bei 200 kV und $C_s = 1.5$ mm; STEM-EDX-Messungen wurden mit HAADF- und Oxford Instruments *X-Max^N*-Detektor durchgeführt.
- **JEOL NEOARM200F** mit ColdFEG bei 30 kV-200 kV und elektronenstrahlseitiger C_s -Aberrationskorrektur. Die Messungen wurden von P. Wachsmuth am Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut der Universität Tübingen NMI in Reutlingen durchgeführt.
- **Philips CM 30 ST** mit LaB₆-Kathode bei 300 kV und $C_s = 1.15$ mm; die Messungen erfolgten durch V. Duppel am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart.
- **Thermo Fisher Scientific Themis Z** mit FEG bei 200 kV und elektronenstrahlseitiger C_s -Aberrationskorrektur. Die Messungen wurden von A. Meingast bei Thermo Fisher Scientific in Eindhoven durchgeführt.

Hochauflösungs- und Beugungsbilder wurden über *Digital Micrograph* von Gatan ausgewertet, wobei zusätzliche Skripte und Plugins [141,142] genutzt wurden. Vergleichende Simulationen wurden mit *jems* von Pierre Stadelmann [143] erstellt. Die Analyse von STEM- und EDX-Daten erfolgte über FEI *TIA* und Oxford Instruments *AZTec*.

Topografische Abbildungen und Stöchiometrieanalysen im REM-EDX wurden im Zentrum für Materialanalytik, CAU Kiel, von C. Szillus und N. Kohlmann durchgeführt, wobei ein Zeiss *Gemini Ultra 55 Plus* mit einem Oxford Instruments SD-Detektor benutzt wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte über *AZTec*.

Strukturanalysen in der Röntgenbeugung (XRD) wurden im Institut für Anorganische Chemie, CAU Kiel, von A.-L. Hansen und M. Poschmann durchgeführt. Hierbei kamen folgende Geräte zum Einsatz:

PANalytical *X'pert Pro MPD* mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und PIXcel 1D-Detektor in Bragg-Brentano-Geometrie für Messungen der Probenpresslinge.

PANalytical *Empyrean MPD* mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Fokussierspiegel in Debye-Scherrer-Geometrie für Pulverdiffraktometrie in 0.3 mm Glaskapillaren.

Die erhaltenen Daten wurden über die Rietveld-Methode ^[137] im Institut für Anorganische Chemie von M. Poschmann verfeinert. Dabei wurden die Programme *Topas v6* ^[144] sowie *jedit* ^[145] benutzt; als Ausgangspunkt für die Verfeinerungen dienten Literaturdaten der jeweils untersuchten Materialien ^[95,146].

Thermoelektrische Messungen erfolgten im Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik IPM durch D. Groeneveld. Für die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten wurde ein vom Institut entwickelter Messstand verwendet, während die Temperaturleitfähigkeit über ein Netzsch *LFA 457 MicroFlash* gemessen wurde.

4 Binäre Chromsulfide

Im folgenden Kapitel werden die Erkenntnisse zu verschiedenen Aspekten der binären Chromsulfide Cr_2S_3 und Cr_3S_4 vorgestellt. Hierbei wird zunächst der Etablierungs- und Entwicklungsprozess einer geeigneten Sintermethode beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf den makro- wie mikroskopischen Faktoren liegt. Ein weiteres Unterkapitel führt die strukturellen Unterschiede der zwei möglichen Polytypen des Cr_2S_3 aus, während zum Abschluss ein Einblick in die Effekte von Substitutionen im Kationen- sowie Anionengitter durch verschiedene Fremdatomtypen gegeben wird. Es folgt ein kurzes Kapitel zu Cr_3S_4 , das im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nur marginal untersucht wurde.

4.1 Optimierung der Sinterparameter

Zu Beginn des vorgestellten Forschungsprojekts stand die Etablierung einer geeigneten Kompaktierungsmethode für Cr_2S_3 und darauf aufbauende Verbindungen, bei der zwei wesentliche Punkte im Vordergrund standen: Das Erreichen einer hohen, relativen Dichte $< 95\%$, um mechanische Stabilität sowie verlässliche, elektrische Messungen gewährleisten zu können^[80], sowie der Erhalt der thermoelektrisch günstigeren Gleichgewichtsphase $R\bar{3}$. Vorstudien^[80,81,94,98] hatten nach der FAST-Kompaktierung von Cr_2S_3 zumeist den $P\bar{3}1c$ -Polytypen beobachtet und die Umwandlung schließlich auf einen Verlust von Schwefel während des Prozesses zurückgeführt^[98]. Die hier durchgeführten Versuche wurden deshalb mit einem optimierten Sinterprogramm gefahren, bei dem auf eine äußerst schnelle Heizrate von $100\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ eine Haltezeit von lediglich 5 min auf eine reduzierte Sintertemperatur von maximal 1248 K folgte; in vorherigen Studien waren 30 min bei bis zu 1398 K^[98] angewendet worden. Der im Rohpulver enthaltene Schwefel wurde somit nur kurzzeitig oberhalb seiner Siedetemperatur von 718 K^[147] gehalten, wodurch der Verlust deutlich reduziert werden konnte. Da sich in den Studien keine Angaben zum Sinterdruck fanden, wurde das Programm zunächst mit für die FAST-Methode üblichen Graphitwerkzeugen und einem Druck von 71 MPa erprobt, wobei ein Temperaturbereich von 998 K - 1298 K abgedeckt wurde. Es zeigte sich, dass die eingestellten 71 MPa nicht zu einer ausreichenden Kompaktierung führten, diese allerdings auch die maximale Bruchfestigkeit des Graphits darstellten. Versuche mit Sinteradditiven sowie einer Isolierung des Rohpulvers zum besseren Durchfluss des Sinterstroms zeigten keine Verbesserung der Kompaktierung, sodass in Folge auf keramische Sinterwerkzeuge aus Titan-Zirkon-Molybdän (TZM) gewechselt wurde. Dies ließ eine Erhöhung des Drucks auf bis zu 395 MPa zu, womit die Dichte der resultierenden Presslinge deutlich verbessert werden konnte.

Abbildung 7 zeigt den Verlauf der Methodenentwicklung anhand topografischer REM-Untersuchungen, in denen die Ergebnisse von Graphit- und TZM-Werkzeugen in jeweils gleichen Temperaturbereichen gezeigt sind. Die dazugehörigen Dichten und thermoelektrischen Kenngrößen finden sich in Tabelle 1.

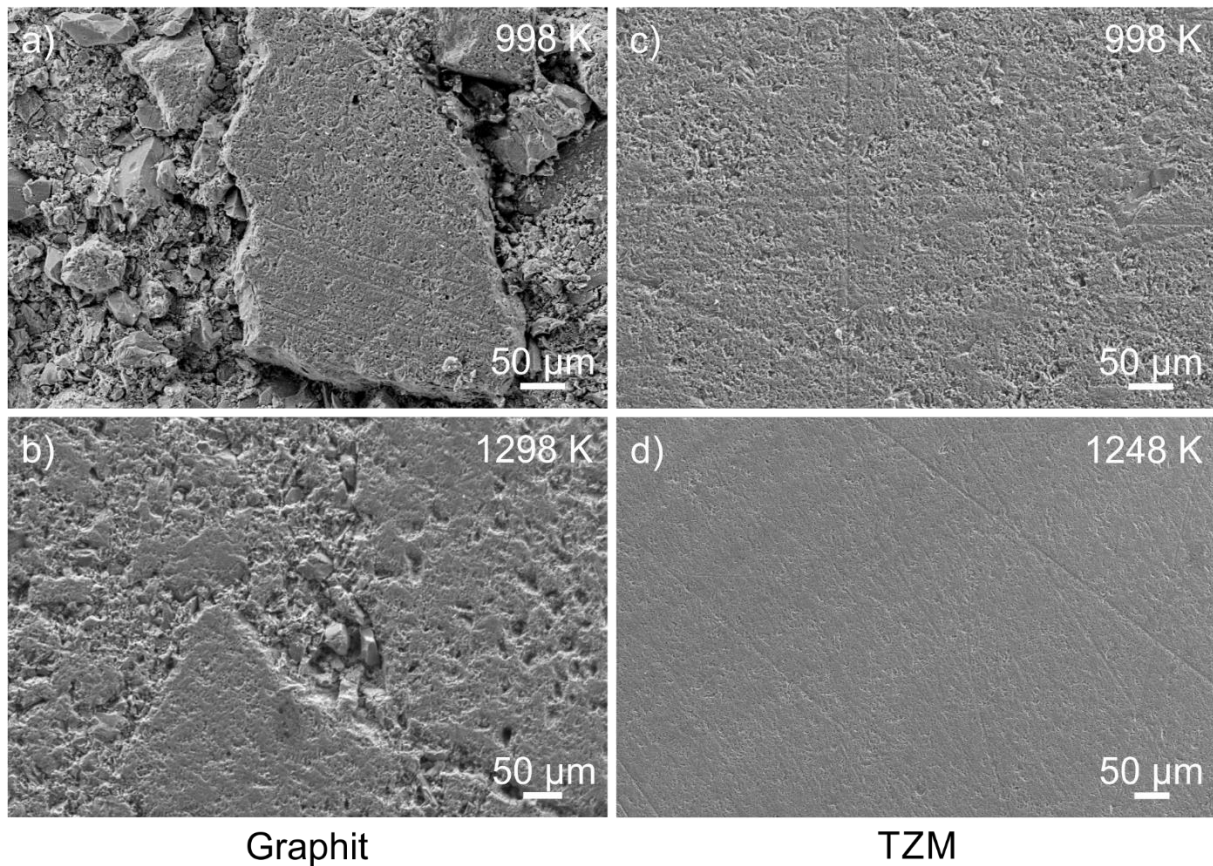


Abbildung 7: Verlauf der Sintermethodenentwicklung anhand verschiedener REM-Oberflächenabbildungen. Während bei a) und b) jeweils Graphitwerkzeug mit 71 MPa und 998 K bzw. 1298 K zum Einsatz kam, wurden bei c) und d) jeweils TZM-Werkzeuge mit 395 MPa und 998 K bzw. 1248 K verwendet.

Betrachtet man zunächst die Oberflächen der Graphit-kompaktierten Presslinge in Abbildung 7 a und b, wird die unzureichende Verdichtung schnell deutlich: Bei niedriger Temperatur von 998 K zeigt sich die Oberfläche mehr als loser Zusammenhang von Partikeln denn als kompakter Körper; die Partikelgröße variiert stark und es lassen sich makroskopische Zwischen- und Hohlräume erkennen. Eine Kompaktierung erfolgte lediglich lokal, sodass sich einzelne, dichte Partikel wie der in der Mitte gezeigte innerhalb von vielen kleineren, losen anfinden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1298 K führte dabei zu einer Verdichtung der Hohlräume auf kleinere Poren, einzelne Partikel waren jedoch wie zuvor deutlich erkennbar. Zieht man die ermittelten Dichten aus Tabelle 1 hinzu, erscheinen diese zwar in Relation zu den anderen als durchaus möglich, da sie die niedrigsten der Reihe darstellen und deutlich unter den angestrebten 95 % relativer Dichte liegen. In Hinblick auf ihr makroskopisches Erscheinungsbild sowie die Tatsache, dass die Presslinge bereits bei leichter Handhabung zu brechen begannen, wirken relative Dichten über 90 % jedoch unwahrscheinlich. Erklären lässt sich dies dadurch, dass die Dichten archimedisch ermittelt wurden und das Verfahren sensibel auf Poren und Gaseinschlüsse der Proben reagiert. Diese verändern den Auftrieb und führen somit zu höheren Ergebnissen; die bei den Dichtemessungen häufig beobachteten Gasblasen bestätigten die Vermutung. Es ist daher von tatsächlichen Dichten unterhalb der gezeigten Werte auszugehen, die sich jedoch mit den vorhandenen Methoden nicht genauer bestimmen ließen.

Tabelle 1: Sinterparameter und resultierende Eigenschaften verschiedener, mit Graphit- und TZM-Werkzeugen kompakterter Cr_2S_3 -Presslinge. Die relative Dichte ist im Verhältnis zum Theoriewert von $3,920 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [19,35] angegeben.

	T [K]	Druck [MPa]	Dichte [g·cm ⁻³]	Rel. Dichte [%]	σ [S·cm ⁻¹]	κ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	S [μV·K ⁻¹]
Graphit	998	71	3,58	91,15	-	-	(-591,7)
	1298	71	3,68	93,89	-	-	(-266,8)
TZM	998	395	3,75	95,70	0,06	2,00	-581,34
	1248	395	3,91	99,82	1,42	2,86	-460,45

Die mit dem Umstieg auf TZM-Werkzeug einhergehende, deutliche Verbesserung der Kompaktierung zeigt sich sowohl in der Topografie als auch den Dichten der resultierenden Presslinge: So ist bereits bei niedriger Temperatur von 998 K in Abbildung 7 c) eine deutlich dichtere Oberfläche zu erkennen, in der einzelne Partikel nicht mehr unterscheidbar sind und sich ein gleichmäßiger, wenn auch leicht poröser Körper gebildet hat. Die ermittelte, relative Dichte von 95,7 % erscheint unter diesen Aspekten als durchaus plausibel. Nach Erhöhung der Temperatur auf 1248 K, 1298 K wie zuvor beim Graphit erschienen in Anbetracht des Ergebnisses unnötig, zeigte sich die Oberfläche des Presslings als gänzlich glatt und homogen. Frei von Poren oder anderen, strukturellen Unreinheiten spiegelt sich dies auch in der relativen Dichte wider, die dem Literaturwert von $3,920 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [19,35] äußerst nahe kommt. Eine Reduzierung der Temperatur auf 1148 K führte zu nahezu identischen Ergebnissen [35], weshalb diese in Verbindung mit 395 MPa als Standard für folgende Kompaktierungen verwendet wurden.

Ein Vergleich der in Tabelle 1 angeführten, thermoelektrischen Kenngrößen lässt sich indes nur innerhalb der TZM-Presslinge anstellen, da sinnvolle Messungen der elektrischen Eigenschaften aufgrund der Porosität der Graphit-Presslinge schlichtweg nicht möglich waren. Im Falle der elektrischen Leitfähigkeit erhöhen Poren den Widerstand des zu messenden Festkörpers, woraus bei einem Material mit intrinsischer, geringer Leitfähigkeit wie Cr_2S_3 konstante Ergebnisse nahe null folgten. Messungen der thermischen Leitfähigkeit werden durch die Anwesenheit von Poren verfälscht, da diese die Bewegung von Phononen signifikant erschweren und zudem die Leitfähigkeitskomponente der eingeschlossenen Gase mitgemessen wird, die im Verhältnis zum Festkörper deutlich geringer ausfällt [78,83–85]. Für den bei 998 K kompaktierten Pressling konnten eine niedrige elektrische Leitfähigkeit von $0,06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sowie ein hoher Seebeck-Koeffizient von $-581,34 \text{ μV}\cdot\text{K}^{-1}$ ermittelt werden. Die geringe Leitfähigkeit ist dabei auf die verbliebene Porosität zurückzuführen, durch die die Bewegung von Elektronen eingeschränkt wird, während sich der hohe Seebeck-Koeffizient aus der Antiproportionalität zur Leitfähigkeit ergibt. Bei höherer Sintertemperatur und, damit einhergehend, einer deutlichen Erhöhung der Dichte, konnte die elektrische Leitfähigkeit auf $1,42 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gesteigert werden, während der Seebeck-Koeffizient auf $-581,34 \text{ μV}\cdot\text{K}^{-1}$ abnahm. Die thermische Leitfähigkeit wiederum zeigte einen entgegengesetzten Verlauf; hierbei standen sich $2,00 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ im Falle des poröseren Presslings bei niedriger Sintertemperatur und $2,86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bei höherer Verdichtung und Temperatur gegenüber. Wie bereits in Kapitel 2.1.5 beschrieben, kann eine geringe Porosität förderlich für eine niedrige thermische Leitfähigkeit sein, welche jedoch

auf Kosten der elektrischen Leitfähigkeit erreicht wird. Im Vergleich zu Vorstudienresultaten von Maignan *et al.* bewegte sich die thermische Leitfähigkeit auf etwa gleichem Niveau, während die dort bestimmten Seebeck-Koeffizienten von $-290 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ für die $R\bar{3}$ - sowie $-75 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ für die $P\bar{3}1c$ -Phase deutlich übertroffen werden ^[98]. Die elektrische Leitfähigkeit fällt hingegen schlechter aus, insbesondere im Vergleich zur $P\bar{3}1c$ -Phase. Maignan *et al.* führen allerdings an, dass die hohe elektrische Leitfähigkeit in erster Linie auf den erhöhten, relativen Chromanteil infolge des Schwefelverlustes zurückzuführen ist ^[98], der in den hier gezeigten Versuchen nach Möglichkeit minimiert wurde.

Ob der berichtete Schwefelverlust tatsächlich minimiert und die rhomboedrische Phase trotz der hohen Drücke der TZM-Werkzeuge erhalten werden konnte, wurde über kombinierte REM-EDX sowie TEM-Studien untersucht. Erstere wurden dabei auf den Oberflächen der bereits gezeigten Presslinge durchgeführt, während für die TEM-Untersuchungen Pulverproben benutzt wurden. Die Ergebnisse der stöchiometrischen Untersuchungen sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2: Zusammensetzung verschiedener Presslingoberflächen, ermittelt über REM-EDX. Die Quantifizierung erfolgte unter Ausschluss vorhandener C-Verunreinigungen und stellt die Mittelwerte von 5 (Graphit) bzw. 10 (TZM) Messpunkten dar; die Varianzen der Mittelung sind in Klammern als Abweichung von der letzten Stelle angegeben.

Sinterdruck [MPa]	T [K]	Cr [at%]	S [at%]
71 (Graphit)	998	40(1)	60(1)
71 (Graphit)	1198	39(1)	61(1)
395 (TZM)	998	41(2)	59(2)
395 (TZM)	1248	40(2)	60(2)

Es zeigt sich, dass das angestrebte Cr-S-Verhältnis von 40:60 at% für sämtliche untersuchten Proben erhalten werden konnte - sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Drücken waren äußerst geringe Abweichungen festzustellen, die sich im niedrigen, einstelligen Prozentbereich bewegten. Bei Untersuchungen von Presslingoberflächen ist dabei zu beachten, dass deren Zusammensetzung durchaus von der des Bulk-Festkörpers abweichen kann, da sich an den Oberflächen durch den direkten Stempelkontakt andere Bedingungen als im Bulk-Festkörper ergeben. Auch wenn ein direkter Vergleich zwischen REM-EDX (Oberfläche) sowie TEM-EDX (Bulk) für die in diesem Kapitel gezeigten Proben nicht durchgeführt wurde, konnte eine Gegenüberstellung substituierter Cr_2S_3 -Presslinge in Kapitel 4.3 keine signifikanten Unterschiede der beiden Methoden aufzeigen (vgl. Tabelle 3), weswegen auch hier eine hinreichende Genauigkeit der Ergebnisse angenommen werden kann.

Hinsichtlich der angestrebten $R\bar{3}$ -Phase konnten in strukturellen TEM-Untersuchungen belegt werden, dass diese ebenfalls sowohl für Graphit- als auch TZM-Kompaktierungen erhalten werden konnte. Exemplarische Beugungsbilder zu beiden Werkzeughtypen sind in Abbildung 8 dargestellt, wobei mit nahezu identischen Temperaturen gesintert wurde:

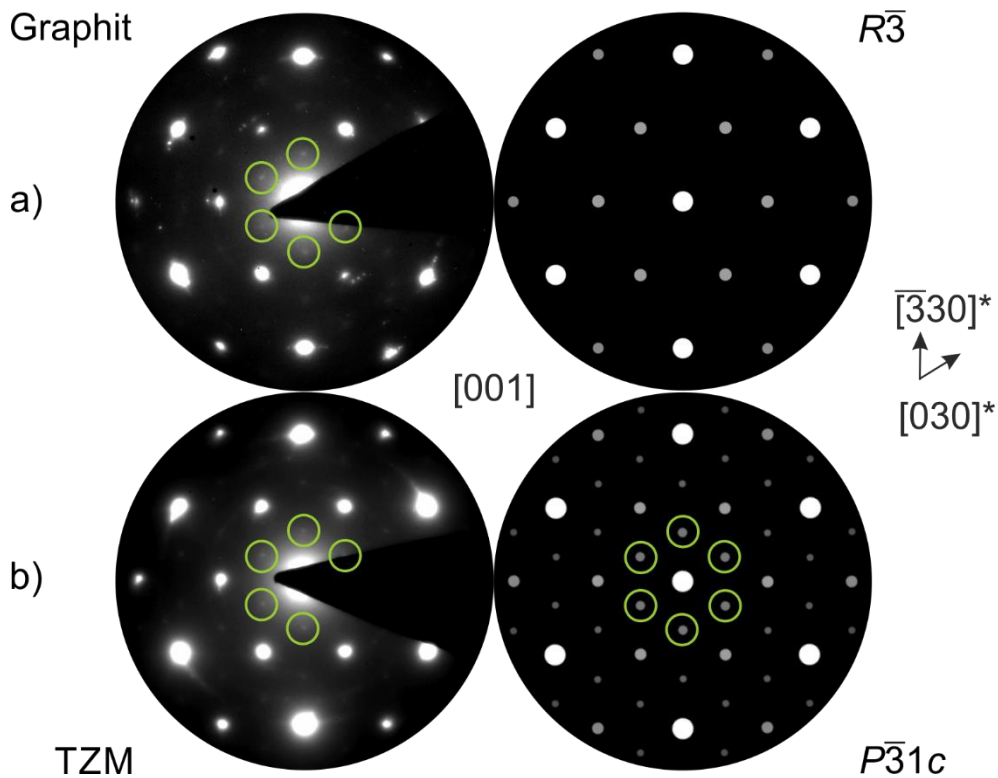


Abbildung 8: Experimentelle und simulierte ^[19,143] Beugungsmuster von gesintertem Cr_2S_3 in Zonenachse $[001]$. Die Kompaktierung der in a) abgebildeten Probe erfolgte mit Graphitwerkzeug bei 1198K und 71 MPa, während im Falle von b) TzM-Werkzeug bei 1248 K und 395 MPa verwendet wurde. Beide Fälle entsprechen im Grundsatz der angestrebten $R\bar{3}$ -Phase; Bestrahlung im Mikroskop führte zum Auftreten von Zwischenreflexen (Kreise), die auf eine beginnende Umwandlung in $P\bar{3}1c$ hindeuten.

Auch im Vergleich zu Simulationen (vgl. Abbildung 8, rechts) zeigen sich keine signifikanten Abweichungen. Weiterhin decken sich die Ergebnisse mit denen parallel durchgeführter Röntgenbeugungsanalysen, in denen sich die dargestellten Proben ebenfalls als reine, rhomboedrische Phasen zeigten ^[35].

Bei längerer Elektronenbestrahlung fiel auf, dass in $(\bar{3}30)^*$ und $(030)^*$ Zwischenreflexe entstanden und eine Verdreifachung des jeweiligen d-Werts auftrat (s. grüne Kreise in Abbildung 8), die entstandene Struktur konnte der $P\bar{3}1c$ -Phase zugeordnet werden ^[19,98]. Die elektronenstrahlinduzierte Phasenumwandlung trat zumeist nach wenigen Sekunden und in nahezu jeder untersuchten Probe auf, weshalb ihr im folgenden Kapitel 4.2 eine ausführliche Betrachtung zukommt. Es ist jedoch festzuhalten, dass die kompaktierten Sulfide trotz unterschiedlicher Sinterwerkzeuge und -parameter als homogene Gleichgewichtsphase auftraten und eventuelle Umwandlungen erst während der Untersuchungen entstanden.

Vor dem Wechsel auf TzM-Presswerkzeuge wurde der Versuch unternommen, die Kompaktierung der Cr_2S_3 -Presslinge durch deren thermische und elektrische Isolation zu verbessern. Da die Leitfähigkeit des Graphitwerkzeugs höher als die des Probenmaterials ausfiel, verlief der Stromfluss während des Sintervorgangs durch das Werkzeug, wodurch das Material von außen erhitzt wurde und sich somit ein Temperaturgradient zur Mitte

hin bildete. Unter Anwendung einer Methode von Chennoufi *et al.* [148] wurde das Rohpulver versuchsweise in Glimmerfolie eingeschlossen und somit thermisch wie elektrisch von den Werkzeugen isoliert; dem Sinterstrom blieb der Theorie nach somit einzig der Weg durch das Pulver hindurch.

Der Versuch verlief anders als in der Methodenstudie gezeigt, wie sich anhand des Sinterdiagramms erkennen lässt (vgl. Anhang I). Im Gegensatz zur angestrebten, graduellen Erwärmung zeigte sich für einen Zeitraum von 40 s eine schlagartige Temperaturspitze von 1498 K, die mit einer instantanen Kompression des Pulvers einherging und das Gerät aus Sicherheitsgründen abschalten ließ. Der Effekt konnte bei zwei Glimmer-isolierten Pressversuchen beobachtet werden, in deren Folge die Presslinge zerbrachen. Die Bruchkanten beider Presslinge sind in Abbildung 9 dargestellt, eine Detailbetrachtung des Presslings in Teilbild a ist zudem in Anhang II gegeben.

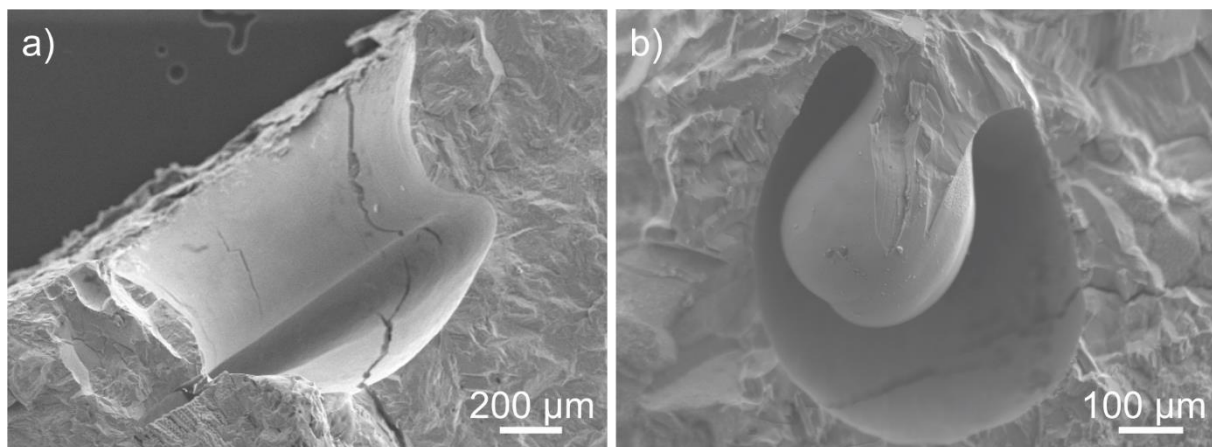


Abbildung 9: REM-Aufnahmen zweier, während der Sinterung durch Überschlüsse beschädigte Presslinge von Cr_2S_3 im Querschnitt. Die Rohpulver waren zuvor über Glimmerfolie von der Graphit-Pressmatrize isoliert worden, um einen Stromfluss durch das Pulver hindurch zu forcieren.

In beiden Fällen konnten die Presslinge lediglich in Fragmenten geborgen werden, deren Bruchflächen jedoch einen detaillierten Blick auf die jeweiligen Querschnitte ermöglichen. Beiden Presslingen ist gemein, dass ein Teil des Materialvolumens fehlte und die jeweiligen Stellen bereits mit bloßem Auge eine starke, schwarze Verfärbung zeigten. An den Stellen der Volumenverluste zeigten sich wiederum ungewöhnlich glatte Flächen, die sich deutlich von der restlichen Struktur des Materials unterschieden, unabhängig von der Orientierung der angrenzenden Körner verliefen und von makroskopischen Rissen durchzogen waren. Im in Abbildung 9a gezeigten Pressling wurde dabei ein Teil der Probe gänzlich herausgelöst und hinterließ ein Loch ca. 1 mm im Durchmesser, während der Verlust in Bildteil b deutlich geringer ausfiel und die Mitte als runder Partikel zurückblieb. Eine genauere Betrachtung dieses Rückstands zeigt zudem, dass die Glättung des Materials nur auf sehr kleiner Reichweite stattfand; die im Bruch zu erkennende, ursprüngliche Kornstruktur scheint am unteren Ende wie durch einen glatten Film bedeckt, dessen Dicke sich im oberen Nanometerbereich bewegt.

Eine Auswertung des Sinterdiagramms legt nahe, dass während des isolierten Sinterversuchs ein Überschlag von einem Stempel zum anderen auftrat, der die kurzzeitige Temperaturspitze erzeugte und Teile der Presslinge in einem Pfad aufschmolz. Offenbar hatte sich durch die geringe Leitfähigkeit des Cr_2S_3 und den kontinuierlichen Stromfluss eine Ladung auf den Graphitstempeln aufgebaut, da der Strom nicht durch das Material fließen konnte. Folglich wurde dieses mangels Stromfluss nicht erwärmt, bis die Ladung schließlich kritisch wurde und der Überschlag auftrat. Die ruckartige Kompression ließe sich dabei auf die durch den Überschlag verursachten, mechanischen Schäden sowie die in Abbildung 9 zu erkennenden Volumenverluste zurückführen.

Hinsichtlich dieser erscheinen zwei Szenarien denkbar: So könnte eine tendenziell besser leitfähige Kontaktstelle zwischen Stempel und Pressling, wie etwa ein singular dichtetes Korn in Abbildung 7a, Mitte, zu einer lokalen Erwärmung geführt haben. Diese würde sich fortsetzen und schließlich zu begrenzten, im Vergleich deutlich wärmeren Volumina führen. In Folge des Überschlags könnten sich diese bis hin zum Schmelzpunkt erwärmt, als Schmelze gelöst und durch das rasche Abkühlen nach der Abschaltung als Volumen separiert haben. Zwar spräche die zur Probenmitte hin verjüngte Form des Schadens in Abbildung 9a durchaus für dieses Szenario, wobei der propagierenden Erwärmung wiederum die Tatsache entgegensteht, dass die elektrische Leitfähigkeit des Cr_2S_3 mit steigender Temperatur abnimmt^[98] und sich demzufolge der heizende Stromfluss in wärmeren Bereichen verringern müsste. Den zweiten, möglichen Fall stellt ein lokal erhöhter Stromfluss über sogenannte *Perkolationspfade* dar, bei denen dieser entlang einer Kette aus tendenziell dichteren und somit leitfähigeren Partikeln verläuft. Im Falle eines Überschlags könnte der Energieeintrag der Stromspitze ausreichen, um kleine Materialvolumina entlang des Überschlagpfads zu schmelzen bzw. zu sublimieren, wodurch ebenfalls ein lokaler Verlust von Volumen entstünde und die Flächen durch die Schmelze geglättet würden. Das geschmolzene bis sublimierte Volumen würde aufgrund der kurzen Zeit in diesem Fall gering ausfallen; eine Erscheinung wie in Abbildung 9b ließe sich jedoch durchaus damit erklären. Derartige Phänomene in porösen Sinterkörpern sind literaturbekannt^[149,150], eine abschließende Bewertung erscheint jedoch aufgrund der geringen Datenlage schwierig.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich mithilfe der keramischen TZM-Werkzeuge eine wirkungsvolle, verlässliche Sintermethode für Cr_2S_3 etablieren ließ, die in nachfolgenden Studien auch für andere Chromsulfide adaptiert werden konnte. Durch die schnelle Heizrate und reduzierten Temperaturen konnte der Verlust von Schwefel nachweislich auf ein absolutes Minimum reduziert werden, ebenso wurde die Gleichgewichtsphase $R\bar{3}$ in allen Temperatur- und Druckbereichen erhalten.

4.2 Strukturelle Untersuchung der möglichen Phasen $R\bar{3}$ und $P\bar{3}1c$

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 im Modell beschrieben, kristallisiert Cr_2S_3 in zwei möglichen Polytypen, der rhomboedrischen $R\bar{3}$ - (*rho*) sowie der primitiv-trigonalen $P\bar{3}1c$ -Phase (*tri*), wobei erstere die Gleichgewichtsphase darstellt. Diese konnte sowohl in den synthetisierten Rohpulvern als auch den unter optimierten Parametern durchweg beobachtet werden, auch Substitutionen im Kationen- wie Anionengitter (s. Kapitel 4.3 und 4.4) änderten diese nicht.

Wurde das Material in Gleichgewichtsphase allerdings im TEM mit Elektronen bestrahlt, zeigte sich innerhalb weniger Sekunden eine permanente Änderung hin zur $P\bar{3}1c$, die sich durch das Verschwinden von Überstruktureflexen äußerte. Abbildung 10 zeigt eine solche Umwandlung im HRTEM, bei der zum Aufnahmezeitpunkt beide Phasen im Material koexistierten: Während im Bereich I noch die Gleichgewichtsphase vorhanden ist, wurde die Umwandlung in Bereich II bereits vollzogen.

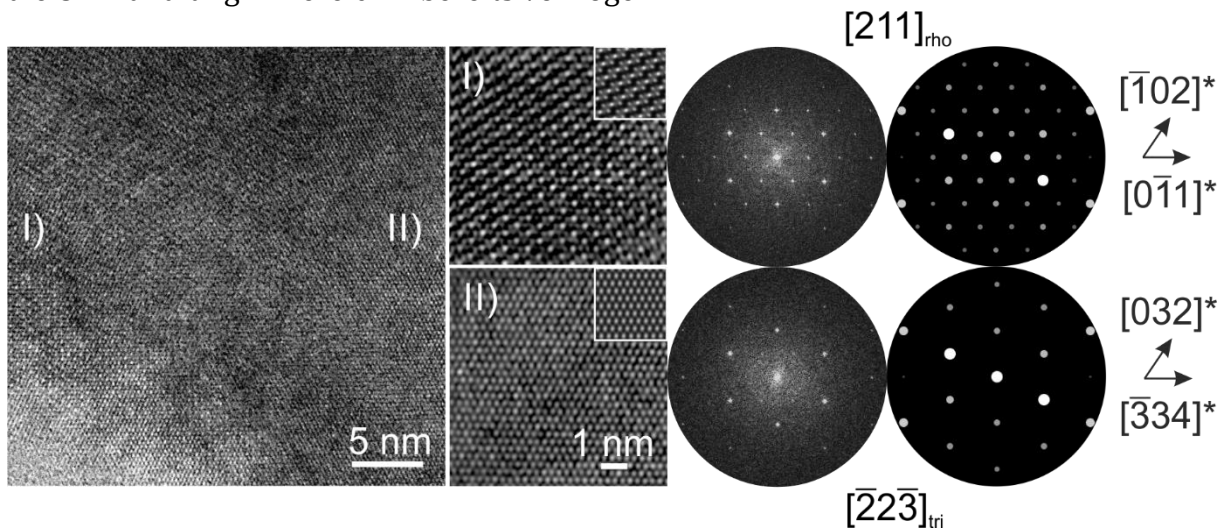


Abbildung 10: Phasenumwandlung des Cr_2S_3 in HRTEM (links), sowie FFT und dazugehörigen Simulationen (rechts) [19,143]. Bereich I stellt dabei die $R\bar{3}$ - und Bereich II die $P\bar{3}1c$ -Phase dar; beide sind in der Mitte jeweils vergrößert dargestellt und mit HRTEM-Simulationen der erwarteten Strukturen versehen. Diese entsprechen bei I) einer theoretischen Dicke von 65 nm sowie bei II) 123 nm, der Defokus beträgt in beiden Fällen 78,6 nm. Die FFT der $R\bar{3}$ -Phase konnte der Zonenachse $[211]$ zugeordnet werden, welche bei rhomboedrischer Aufstellung der $[\bar{2}2\bar{3}]$ der umgewandelten Phase entspricht. Die Aufnahme entstand an einer konventionell präparierten Probe des $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$, welches sich bezüglich der Phasenbildung analog zur Grundverbindung verhält.

Bereich I der Ursprungs- bzw. Gleichgewichtsphase im linken, unteren Teil der Probe ist dabei von einer Überstruktur geprägt, die sich deutlich in der Vergrößerung in Abbildung 10, Mitte erkennen lässt. Diese verschwindet im Laufe der Umwandlung zur primitiv-trigonalen Phase, deren Struktur deutlich kontrastärmer und homogener erscheint. In der FFT zeigt sich diese durch eine Verdreifachung der Reflexe in $[\bar{1}02]^*$ und $[0\bar{1}1]^*$, die wiederum im Zuge der Transformation verblassen und lediglich als Punkte leicht erhöhter, lokaler Intensität zurückbleiben. Es zeigte sich generell, dass die Umwandlung nie unter vollständiger Auslöschung der Reflexe stattfand, sondern stets ein Rest an Intensität auf den Ursprungspositionen zurückblieb.

Der Übergang lässt sich unter Berücksichtigung der gezeigten Aufstellungen (vgl. Kapitel 2.2.1, Abbildung 3) nicht direkt in eine systematische Beziehung setzen, auch wenn dies theoretisch möglich wäre ^[151]. Da die Symmetrioperationen (z. B. eine Verdreifachung der c -Achse von $P\bar{3}1c$ nach $R\bar{3}c$) jedoch nicht hinreichend erfüllt sind, können beide Phasen als polytypische Stapelvarianten angenommen werden.

$$P\bar{3}1c \xrightarrow{k3 (2a+b, -a+b, 3c)} R\bar{3}c \xrightarrow{t2} R\bar{3} \quad (17)$$

Hierbei erfolgt zunächst eine klassengleiche Transformation von $P\bar{3}1c$ nach $R\bar{3}c$, wobei auch die in Kapitel 2.2.1, Abbildung 3 zu sehende Verlängerung der c -Achse stattfindet. Durch eine translationsgleiche Transformation von $R\bar{3}c$ und die Eliminierung der Spiegelsymmetrie wird schließlich die Gleichgewichtsphase $R\bar{3}$ erreicht ^[151]. In Hinblick auf die experimentellen Bilder in Abbildung 10 ergibt sich hieraus, dass die Zonenachse bei gleicher, rhomboedrischer Aufstellung des Systems nicht konstant bleibt und der $[211]$ in $R\bar{3}$ nach der Umwandlung die $[\bar{2}2\bar{3}]$ in $P\bar{3}1c$ gegenübersteht.

Die Umwandlung der Phase lässt sich durch das Zusammenspiel der geschichteten Kristallstruktur mit dem Energieeintrag durch den Elektronenstrahl erklären: Während die strukturbildenden, vollbesetzten CrS_2 -Schichten in ihrem Aufbau fest sind, besitzen die Cr^{2+} -Kationen der Defektschichten keine festen Positionen und sind somit innerhalb der Schichten mobil. Wird nun extrinsisch Energie ins System eingetragen, gewinnen die Kationen an Mobilität und können schließlich ihre Positionen innerhalb der jeweiligen Schicht ändern. Hierbei kann sowohl eine komplette *Unordnung* der Besetzung stattfinden, bei der es zum Phasenwechsel kommt; eine lokale bis kurzreichweitige *Umordnung* der Kationen ist jedoch ebenfalls möglich, wodurch das in allen hier untersuchten Verbindungen vorhandene Phänomen der *diffusen Streuung* zu beobachten ist ^[27,35,36].

Ein exemplarisches Beispiel für diffuse Streuung ist in Abbildung 11 gezeigt, wobei Material und Zonenachsen mit denen in Abbildung 10 identisch sind. Im Experimentalbild der $R\bar{3}$ in $[211]$ sind dabei zunächst die unabgeschwächten Reflexe der Überstruktur zu erkennen; es zeigt sich allerdings ebenfalls eine diffuse Verbindung dieser Reflexe (s. grüne Linien) durch eine lokal erhöhte, diffuse Intensitätserhöhung. Diese verstärkt sich im Zuge der Umwandlung zur $P\bar{3}1c$ in $[\bar{2}2\bar{3}]$, bei der die Streuung deutlich an Intensität gewinnt und in einer gezackten Linienform entlang der Positionen der nun verblassten Überstrukturreflexe verläuft. Weiterhin sind an diesen Positionen lokale Intensitätsmaxima zu erkennen (s. grüne Kreise), die ein Indiz für lokale Nahordnungen der Kationen wie auch Restintensitäten der Gleichgewichtsphase darstellen können.

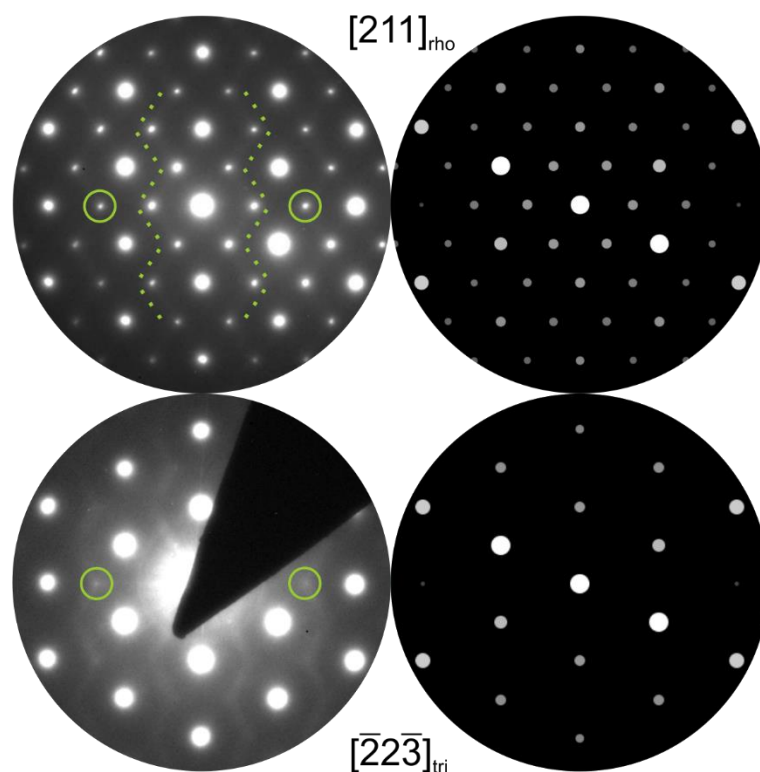


Abbildung 11: Elektronenbeugungsabbildungen von $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$ mit diffuser Streuung, dargestellt in Zonenachse $[211]$ der rhomboedrischen Gleichgewichtsphase sowie in Zonenachse $[\bar{2}23]$ nach der Umwandlung ins Primitiv-Trigonale. Auf der rechten Seite sind beiden Phasen die jeweiligen Simulationen gegenübergestellt ^[95,143]. Grundlage der Grafik sind experimentelle Daten, deren Kontrast zur Anschaulichkeit nichtlinear erhöht wurde.

Diffuse Streuung entsteht im Zusammenhang mit dem Ordnung- zu Unordnungsübergang eines Systems (engl. *order-disorder transition*) ^[152], der wie hier beobachtet durch eine extrinsisch herbeigeführte Phasenumwandlung erfolgen kann. Während ein System mit scharfen Beugungsreflexen der Überstrukturpositionen den Ordnungszustand darstellt und diesem der Unordnungszustand ohne ebendiese Reflexe gegenübersteht, repräsentiert die diffuse Streuung ein *teilgeordnetes* System – ihr Auftreten ist dabei im Falle des Cr_2S_3 eng mit der bereits beschriebenen Mobilität der Cr^{2+} -Kationen verbunden. Neben der komplett statistischen Besetzung der Defektschichtpositionen besteht die Möglichkeit, dass sich bewegliche Kationen und unbesetzte Leerstellen lokal bis kurzreichweitig ordnen und somit einen energetisch günstigeren Zustand erreichen können. Dies geschieht dabei über die Bildung von Dimeren aus jeweils ungeordneten Kationen oder Leerstellen.

Durch die Bildung der Dimere entstehen an deren Positionen wiederum lokale Spannungszustände, die sich experimentell als diffuse Streuungsintensitäten darstellen. Neben der kurzreichweitigen Ordnung im global ungeordneten System ist es zudem möglich, dass die Ordnung des Ursprungszustands bzw. der Ursprungsphase in Teilen erhalten wird – da die erzeugten Zustände somit mit dieser verbunden sind, äußert sich die Teilordnung durch Intensitätsmaxima innerhalb der diffusen Streuungsmuster, die sich auf Positionen des Ursprungszustands befinden ^[152–154].

Eine mögliche Korrelation der Phasenübergänge und Ordnungsphänomene des Cr_2S_3 mit den thermoelektrischen Eigenschaften ließ sich nicht abschließend klären. So ist bekannt, dass die primitiv-trigonale Phase des Materials aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit als thermoelektrisch ungünstiger gilt [80,98], ebenso wurden für ähnliche Schichtsysteme Verbesserungen der thermoelektrischen Eigenschaften postuliert, wenn Unordnung in die Defektschichten eingebracht wurde (vgl. Kapitel 2.2.2, [59,63]). Weiterhin ließe ein Mischsystem aus beiden Phasen erhöhte Streueffekte an eventuellen Phasengrenzen erwarten, welche sich wiederum auf die Leitfähigkeiten des Materials auswirken würden. Fakt ist jedoch, dass die strahlinduzierten Phasenumwandlungen lediglich auf sehr kleinen Längenskalen stattfanden und rein ballistischer Natur waren (vgl. Kapitel 5.2.1), sich also nicht durch Tempern oder Erhitzen des Materials herbeiführen ließen. Das Material hätte daher zur Herstellung gleicher Bedingungen auf makroskopischer Ebene mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt werden müssen, welches lediglich über den Einsatz einer *Pelletron*-Anlage möglich gewesen wäre [155,156]. Da sich im Jahr des Verfassens dieser Arbeit jedoch keine dafür notwendigen Reisen realisieren ließen, wurde der Ansatz nicht weiterverfolgt.

4.3 Effekte von Substitutionen im Kationengitter (Sn, Ti, V)

Nach der Etablierung und Optimierung des Sinterprozesses rückte die Optimierung des Materials an sich in den Vordergrund – da sowohl thermische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient in anwendungstechnisch relevanten Größenordnungen lagen [35,98], wurde daher eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit angestrebt. Hierzu wurde ein Teil des Kationengehalts durch Fremdmetalle substituiert, wobei mit V, Ti und Sn unterschiedliche Kompatibilitäten mit der ursprünglichen Cr-Matrix gewählt wurden. V/ V^{3+} gilt dabei aufgrund seines zu Cr vergleichbaren Atomradius‘ als kompatibel und bildet ein isostrukturelles V_2S_3 aus [157,158]; Ti/ Ti^{3+} zeigt hingegen einen im Vergleich kleineren Atomradius und neben Ti_2S_3 auch eine tendenzielle Bildung von TiS_2 , wodurch es als strukturell semikompatibel anzusehen ist [159–161]. In beiden Fällen zeigen die Reinsulfide V_2S_3 bzw. TiS_2 hohe elektrische Leitfähigkeiten, weshalb im substituierten Cr_2S_3 eine Steigerung erwartet wurde [157,162]. Sn/ Sn^{4+} weicht hingegen sowohl bei Valenz als auch Atomradius vom Cr ab [163]; die Substitution wurde daher als Vergleich herangezogen, um die strukturellen Einflüsse eines inkompatiblen Elements untersuchen zu können.

Sämtliche Elemente wurden in zwei verschiedenen Konzentrationen substituiert und bei identischen 1348 K und 395 MPa kompaktiert; die erhaltenen Presslinge wurden im Folgenden hinsichtlich ihrer Topografie, Zusammensetzung und thermoelektrischer Kenngrößen untersucht. Da die Probe mit niedriger Ti-Substitution während der Kompaktierung zerbrach und nachträglich neusynthetisiert werden musste, sind von dieser lediglich thermoelektrische, jedoch keine mikroskopischen Daten vorhanden. Ebenfalls war der Messaufbau zur Ermittlung der thermischen Leitfähigkeit zum Zeitpunkt der Untersuchungen außer Betrieb, Daten und Diskussion beschränken sich daher auf elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient.

Die substituierten Presslinge wurden zunächst im REM auf ihre Topografie und makroskopische Zusammensetzung hin untersucht, wobei ein Überblick der höher substituierten Verbindungen in Abbildung 12 gezeigt ist. Im Vergleich zur Ursprungsverbindung oben links ist ersichtlich, dass die Sn-Substitution die höchste Homogenität aufwies und mit der Topografie des Cr_2S_3 identisch war, während die Ti-Substitution leichte und der V-substituierte Pressling deutliche Poren aufwies.

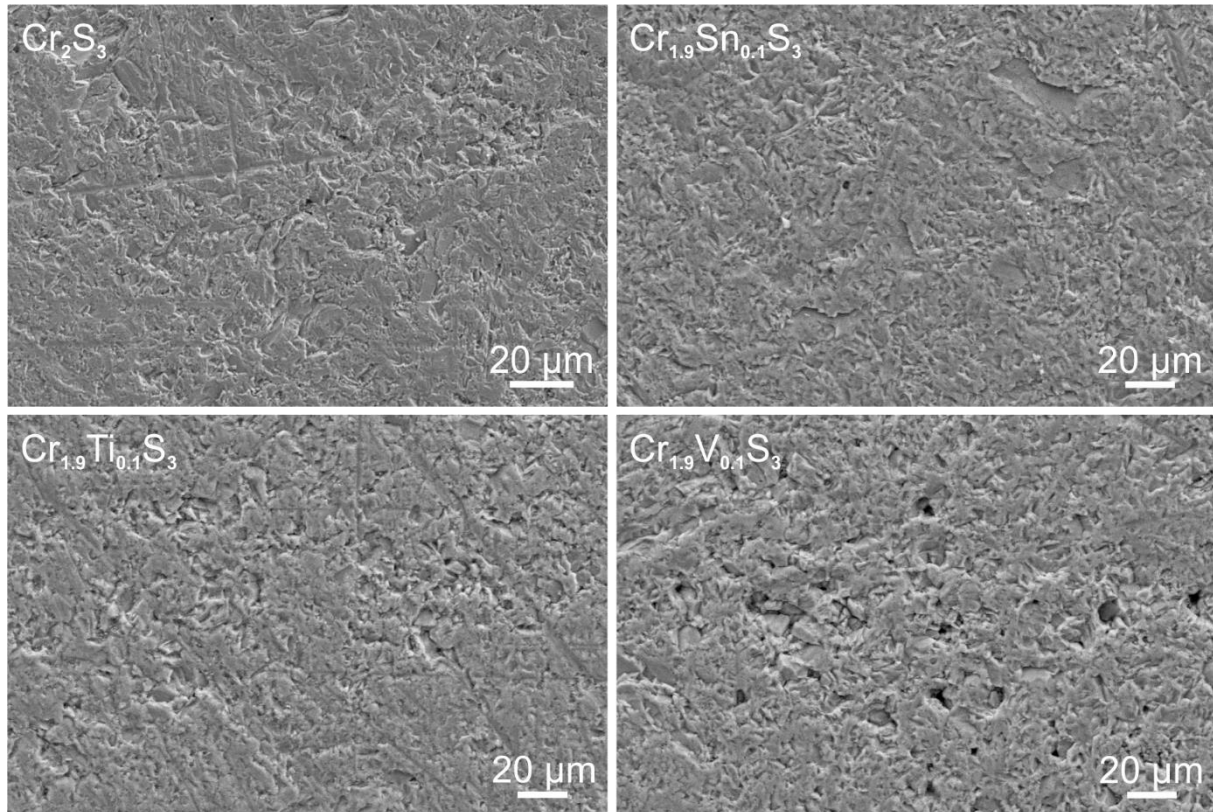


Abbildung 12: Topografische REM-Aufnahmen der Cr_2S_3 -Substitutionen mit hohem Fremdatomgehalt im Vergleich zum Ursprungsmaterial, das unter gleichen Bedingungen kompaktiert wurde. Die Sn-Substitution erscheint praktisch identisch zu Cr_2S_3 , während die Ti- und V-Substitutionen erhöhte Porositäten aufweisen.

In Hinblick auf die Kompatibilität der jeweiligen Elemente erschien dies zunächst entgegen der Erwartungen; ein möglicher Zusammenhang ließ sich jedoch anhand der in Tabelle 3 gezeigten, ermittelten Stöchiometrien herstellen: So wiesen die V-Substitutionen als einzige eine Zusammensetzung nahe der angestrebten auf, wohingegen der Ti-Gehalt in etwa die Hälfte des Zielwerts erreichte und das Sn in beiden Presslingen nicht nachgewiesen werden konnte. Mit geringeren Gehalten an Substitutionselementen ging weiterhin ein im Verhältnis erhöhter Chromanteil einher (s. errechnete Summenformeln in Tabelle 3), der bei $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$ besonders deutlich ausfiel und bis zu 5 at% in den TEM-EDX-Ergebnissen betrug. Die V-Substitutionen lagen dabei im Rahmen, während der Anteil bei $\text{Cr}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{S}_3$ mit bis zu 2 at% noch innerhalb des Messfehlers des EDX-Systems fiel. Die Homogenität der Sn-Substitutionen ließ sich somit dadurch erklären, dass in deren Fällen eine nahezu identische Zusammensetzung zur Ursprungsverbindung vorlag und sich die Cr-Überschüsse zumindest nicht makroskopisch erkennen ließen – ein Anteil von Ti bzw.

V schien dabei einen gewissen, negativen Effekt auf die Stabilität der Materialien auszuüben, woraus sich möglicherweise auch das Zerbrechen der Probe mit niedriger Ti-Substitution ergab.

Tabelle 3: EDX-Ergebnisse verschiedener Cr_2S_3 -Substitutionen im Vergleich zwischen REM- und TEM-EDX. M_{sub}^ gibt dabei zur Vereinfachung das jeweils substituierende Fremdelement an, es gilt $M_{\text{sub}}^* = (\text{Sn}, \text{V}, \text{Ti})$. Die gezeigten Zusammensetzungen wurden jeweils über eine größere Anzahl an Punkt- und Flächenmessungen gemittelt; die Varianz ist dabei in Klammern als Abweichung von der letzten Stelle angegeben. Errechnete Summenformeln wurden jeweils auf einen Schwefelgehalt von S_3 normiert.*

Verbindung	REM-EDX [at%]				TEM-EDX [at%]			
	Cr	S	M_{sub}^*	Formel	Cr	S	M_{sub}^*	Formel
$\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$	41(3)	59(3)	0(1)	$\text{Cr}_{2.07}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_3$	44(3)	56(3)	0(1)	$\text{Cr}_{2.31}\text{Sn}_{0.004}\text{S}_3$
$\text{Cr}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{S}_3$	40(1)	60(1)	0(1)	$\text{Cr}_{2.03}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_3$	41(2)	59(1)	0(0)	$\text{Cr}_{2.08}\text{Sn}_0\text{S}_3$
$\text{Cr}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_3$	39(2)	59(2)	2(1)	$\text{Cr}_{1.98}\text{V}_{0.119}\text{S}_3$	39(2)	59(2)	2(1)	$\text{Cr}_{2.01}\text{V}_{0.107}\text{S}_3$
$\text{Cr}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{S}_3$	40(4)	59(4)	1(1)	$\text{Cr}_{2.07}\text{V}_{0.047}\text{S}_3$	38(2)	61(2)	1(1)	$\text{Cr}_{1.91}\text{V}_{0.034}\text{S}_3$
$\text{Cr}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{S}_3$	41(1)	58(1)	1(0)	$\text{Cr}_{2.04}\text{Ti}_{0.063}\text{S}_3$	40(2)	59(2)	1(1)	$\text{Cr}_{2.12}\text{Ti}_{0.054}\text{S}_3$

Aus den umfassenden Untersuchungen beider elektronenmikroskopischer Methoden ließ sich zudem ein Vergleich zwischen der Zusammensetzung der Oberfläche (REM) sowie derer des *Bulk*-Festkörpers (TEM) herstellen, welcher in Tabelle 3 gezeigt ist: Zwar sind gewisse Abweichungen bzw. Ungenauigkeiten hinzunehmen, da mit unterschiedlichen Detektoren und Elektronenströmen gearbeitet wurde, die generell sehr gering ausfallenden Unterschiede zwischen den Methoden lassen den Vergleich jedoch durchaus haltbar erscheinen.

Hintergrund der möglicherweise unterschiedlichen Zusammensetzung ist die volatile Natur des Schwefels während des Sinterprozesses. So konnte trotz der auf Schwefelerhalt optimierten Parameter ein gewisser Verlust nicht gänzlich ausgeschlossen werden, ebenfalls ergaben sich durch die schlechte Leitfähigkeit des Materials Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Bereichen des Presslings. Es bestand die Hypothese, dass der Schwefelgehalt auf den Stempel-Pressling-Kontaktflächen höher als im Volumen ausfallen kann, da sich während des Prozesses verflüchtigter Schwefel auf eben diesen Kontaktflächen niederschlägt. Ebenfalls erschien eine Elektromigration der Substitutionselemente in Richtung der Oberflächen denkbar, da diese aufgrund ihrer partiell höheren Leitfähigkeiten und Mobilität innerhalb des Gitters stärker vom Sinterstrom beeinflusst werden können [119,164].

Hinsichtlich des Schwefelgehaltes ließen sich zwischen Oberfläche und Festkörper bzw. REM und TEM keine signifikanten Unterschiede feststellen. Bei sämtlichen Verbindungen fielen Abweichungen von maximal 3 at% an, wobei sich diese immer noch innerhalb der Methodenunsicherheit bewegten. Ein merklich erhöhter Schwefelgehalt war lediglich im Falle von $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$ zu erkennen, wobei dieser singulär und zugunsten des Festkörpers

ausfiel – die Hypothese wurde daher in diesem Punkt nicht bestätigt. Lediglich die errechneten Summenformeln zeigten Tendenzen zu höheren Gehalten der Substitutionselemente an der Oberfläche – vergleicht man jedoch parallel, in welchem Rahmen die Änderungen prozentual ausfallen, lässt sich aufgrund der Unsicherheit der Methode keine abschließende Bestätigung der Hypothese geben.

Da die topografischen Untersuchungen der Sn-Substitutionen keine abschließenden Erkenntnisse über den Verbleib des fehlenden Substitutionselements liefern konnten, wurden die Presslinge eingehender über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie im STEM untersucht. Die XPS bestätigte dabei die Ergebnisse der vorherigen Untersuchungen und zeigte auf makroskopischer Skala bestenfalls Spuren von Sn in beiden Substitutionsproben.

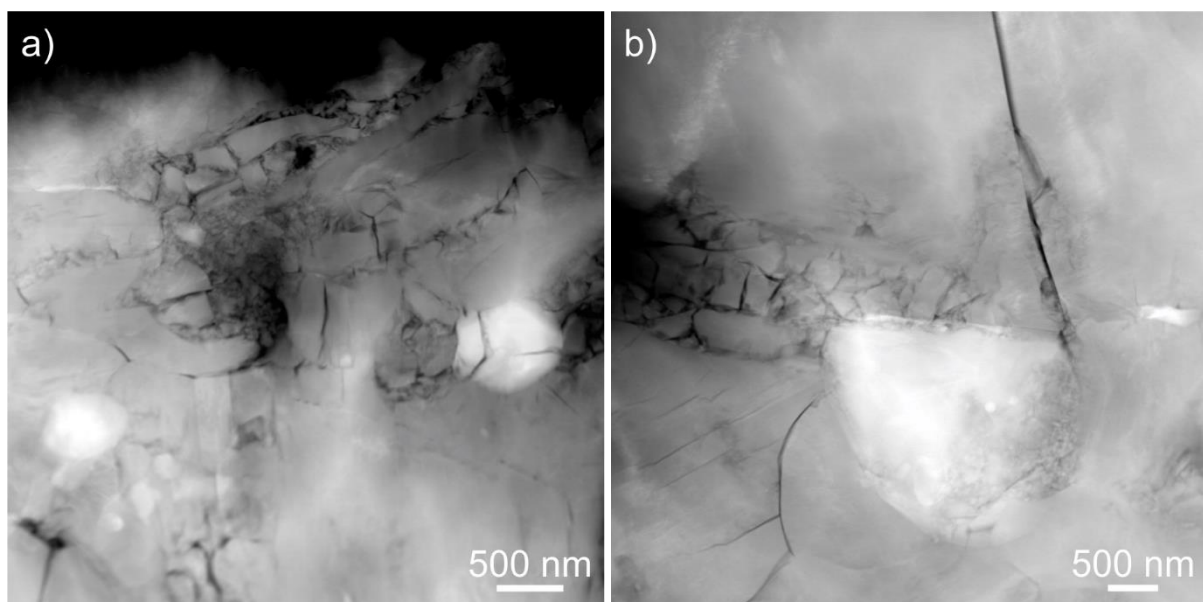


Abbildung 13: STEM-HAADF-Aufnahmen von a) $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$ sowie b) $\text{Cr}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{S}_3$. In beiden Proben waren eingeschlossene Partikel zu finden, deren Z-Kontrast deutlich höher als das umgebende Material ausfiel.

Die Analyse der Mikrostruktur, zu der exemplarische Bilder beider Proben in Abbildung 13 gezeigt sind, deutete zunächst auf eine hohe Homogenität der Materialien hin - sowohl in der hohen als auch der niedrigen Sn-Substitution fielen die im STEM beobachteten Strukturen größtenteils gleichmäßig aus, ebenso wie sich die Kristallstrukturen sowohl in Elektronen- als auch Röntgenbeugung als phasenreines, rhomboedrisches Cr_2S_3 bestimmen ließen (vgl. Anhang III). Es zeigte sich jedoch, dass beide Materialien kleinere Mengen an integrierten Partikeln enthielten, die sich, wie in Abbildung 13 zu sehen, im Z-Kontrast deutlich vom umliegenden Material unterschieden und in Durchmessern von 500 nm - 2 μm auftraten. EDX-Punktmessungen zeigten stark erhöhte Cr-Gehalte mit geringem Schwefelanteil, die stellenweise nahezu elementare Metallzusammensetzungen erreichten. Untersuchungen beider Proben über XRD konnten die Beobachtungen nicht bestätigen, dort konnten keine signifikanten Spuren elementaren Chrms (vgl. Anhang III) nachgewiesen werden. Hierbei muss jedoch sowohl die hohe Selektivität des TEM als auch der Umstand beachtet werden, dass die Detektionsschwelle elementarer

Metalle im XRD laut Auskunft des Analytikers über 1 gw% liegt; eine Abschätzung der Häufigkeit der Ausscheidungen lässt sich somit nicht hinreichend geben.

Eine abschließende Betrachtung der Sn-Substitutionsproben lässt es zunächst als wahrscheinlich erscheinen, dass der eingewogene Sn-Anteil in beiden Proben während der Synthese zu einer zusätzlichen Verbindung reagierte und sich deshalb nicht im Endprodukt fand. Eine Reaktion mit der vorherrschenden S-Atmosphäre zu einem Sn-S-System liegt nahe ^[165], wofür sowohl die nachweisliche Sn-Freiheit beider Proben als auch das im EDX beobachtete S-Defizit sprechen (vgl. Cr-Überschuss beider Proben in Tabelle 3). Von diesem ausgehend ließe sich weiterhin das Auftreten von Cr-Partikeln in beiden Proben begründen: Diese können Überreste der Reaktionsedukte darstellen, die in Folge des Defizits nicht abreagieren konnten, ebenfalls erscheint die Relaxation des defizitären Systems über die Bildung von Cr-Ausscheidungen als prinzipiell möglich, da thermodynamisch günstigere Fremdphasen wie Cr₃S₄ oder Cr₅S₆ ^[166,167] im XRD nicht zu finden waren.

Für die übrigen Substitutionen bleibt anzumerken, dass diese in der Elektronenbeugung keine strukturellen Auffälligkeiten zeigten und insgesamt der erwarteten, rhomboedrischen Cr₂S₃-Struktur entsprachen. Die im REM auf der Oberfläche von Cr_{1.9}V_{0.1}S₃ beobachteten V-Ablagerungen ließen sich im TEM nicht nachweisen, weshalb ein singuläres, oberflächenbezogenes Phänomen angenommen werden kann. Die in Kapitel 4.2 beschriebene, elektronenstrahlinduzierte Phasenumwandlung sowie das Auftreten von diffuser Streuung waren während der Untersuchung in allen Proben beobachtbar und können daher als unabhängig von der Substitution angenommen werden.

Nach der strukturellen Betrachtung lassen sich, von dieser ausgehend, ebenfalls Zusammenhänge zu den thermoelektrischen Daten herstellen, die in Tabelle 4 gezeigt sind. Hierzu ist anzumerken, dass die Messdaten von Cr_{1.95}Ti_{0.05}S₃ von einer nachsynthetisierten Probe stammen, die nicht Teil der gezeigten REM- und TEM-Untersuchungen war.

Tabelle 4: Thermoelektrische Kenngrößen der Cr₂S₃-Substitutionsreihe; zum Vergleich sind zusätzlich die Kennwerte eines reinen, unter gleichen Bedingungen kompaktierten Cr₂S₃-Presslings angegeben.

Verbindung	σ [S·cm ⁻¹]	S [μV·K ⁻¹]	PF [μW·K ⁻² ·cm ⁻¹]
Cr ₂ S ₃ ^[35]	0,78	-370,95	0,11
Cr _{1.9} Sn _{0.1} S ₃	18,52	-320,27	1,90
Cr _{0.95} Sn _{0.05} S ₃	21,08	-327,47	2,26
Cr _{1.9} V _{0.1} S ₃	0,10	-304,33	0,01
Cr _{1.95} V _{0.05} S ₃	0,05	-500,20	0,01
Cr _{1.9} Ti _{0.1} S ₃	1,25	-225,65	0,06
Cr _{1.95} Ti _{0.05} S ₃	7,4	-364,98	0,99

Bei den strukturell kompatibel substituierten V-Verbindungen zeigte sich dabei zunächst eine generelle Verschlechterung der Kenngrößen. Im Vergleich zur Cr₂S₃-Referenz nahmen beide elektrischen Leitfähigkeiten signifikant ab; die Seebeck-Koeffizienten verhielten sich uneindeutig und zeigten sowohl eine absolute Verringerung bei Cr_{1.9}V_{0.1}S₃ als auch eine deutliche Steigerung bei Cr_{1.95}V_{0.05}S₃. Zumindest letztere lässt sich anhand der

deutlich niedrigeren, elektrischen Leitfähigkeit und den porositätsbedingten, verminder-
ten Transporteigenschaften der Struktur erklären – die Zusammenhänge im Falle der hö-
heren Substitution bleiben jedoch anhand der vorliegenden Ergebnisse unklar. Es liegt
nahe, dass durch die Substitution ebenfalls Änderungen an Bandstruktur und effektiver
Masse der Elektronen herbeigeführt wurden (vgl. Kapitel 2.1.1 und 2.1.3), aus denen sich
wiederum ein Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften ergab. Da beide Aspekte
innerhalb der gezeigten Experimente nicht näher untersucht wurden, lässt sich ein even-
tueller Zusammenhang nicht abschließend herstellen oder beweisen. Für die Ti-Substitu-
tionen zeigte sich ebenfalls ein heterogenes Bild. So konnte zwar in beiden Fällen die
elektrische Leitfähigkeit über das Niveau der Grundverbindung gesteigert werden, die
Seebeck-Koeffizienten fielen jedoch entgegen der erwarteten Antiproportionalität zu die-
ser aus. Während der Seebeck-Koeffizient der hohen Substitution den niedrigsten aller
untersuchten Verbindungen darstellt, liegt der der niedrigen wiederum auf dem Niveau
von Cr_2S_3 . Im Falle der Sn-Substitutionen zeigten sich trotz Abwesenheit des Substituen-
ten signifikante und um eine Größenordnung gesteigerte, elektrische Leitfähigkeiten, die
Seebeck-Koeffizienten auf dem Niveau der Grundverbindung lagen. Die deutlich erhöhte
Leitfähigkeit lässt sich in Zusammenhang zum Cr-Überschuss bzw. den Cr-Ausscheidun-
gen setzen, die möglicherweise zu einer Art Selbstdotierung des Materials geführt haben
– der Effekt konnte beispielsweise in CuCrS_2 [59] ebenfalls zu einer Steigerung der elektri-
schen Leitfähigkeit führen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Cr_2S_3 mit niedrigen Konzentrationen an Fremda-
tomen substituiert werden kann, ohne signifikante Änderungen der Struktur hervorzuru-
fen. Sowohl kompatibles V/V^{3+} als auch semikompatibles Ti/Ti^{4+} konnten erfolgreich in
die Struktur eingebaut und im Sinterpressling nachgewiesen werden, während das in-
kompatible Sn/Sn^{4+} während der Synthese als Nebenprodukt reagierte und in der End-
verbindung zum Großteil fehlte. Elektronenstrahlinduzierte Phasenumwandlungen so-
wie diffuse Streuung traten auch nach der Substitution auf. Ein Einfluss der Substitution
auf die thermoelektrischen Kenngrößen konnte deutlich gezeigt werden, eine Verbesse-
rung blieb jedoch in der Regel aus. Lediglich $\text{Cr}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{S}_3$ zeigte eine gesteigerte, elektri-
sche Leitfähigkeit bei gleichem Seebeck-Koeffizienten; die deutlich erhöhten Leitfähigkei-
ten der Sn-Substitutionen waren mutmaßlich auf einen Überschuss an Cr zurückzuführen
und nicht repräsentativ für das Substitutionsvorhaben, da dieses im Falle beider Ansätze
effektiv nicht stattfand.

4.4 Effekte von Substitutionen im Anionengitter (Se)

Zusätzlich zur zuvor beschriebenen Substitution im Kationengitter wurden vereinzelte Experimente durchgeführt, in denen das Anionensystem des Cr_2S_3 in Teilen durch Se substituiert wurde. Hierbei wurden jeweils ein Achtel sowie die Hälfte des S-Anteils durch Se ersetzt, woraus sich die Summenformeln $\text{Cr}_2\text{S}_{2.625}\text{Se}_{0.375}$ respektive $\text{Cr}_2\text{Se}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ ergeben. Die Auswirkungen von Se auf Plätzen im S-System sind dabei isostrukturell und literaturbekannt [99]; so zeigen die Chrom-Sulfoselenide im Vergleich zu reinem Cr_2S_3 generell sowohl erhöhte elektrische als auch reduzierte thermische Leitfähigkeiten, während der Betrag des Seebeck-Koeffizienten deutlich niedriger ausfällt. In den im Folgenden vorgestellten Untersuchungen sollte daher primär eine Verifizierung der Synthesemethode erfolgen und die Struktur hinsichtlich Zusammensetzung, Homogenität und Phase untersucht werden. Beide Verbindungen werden in Folge zur Vereinfachung mit den Abkürzungen Se037 respektive Se15 geführt.

Tabelle 5 zeigt die über TEM-EDX bestimmten Zusammensetzungen inklusive errechneter Summenformeln. Dabei fällt auf, dass die $\text{Se}_{0.37}$ -Substitution mit kleineren Abweichungen der Zielstöchiometrie entspricht, während diese bei der $\text{Se}_{1.5}$ deutlich verfehlt wurde und im Verhältnis zum Se einen Überschuss an S enthält. Beide Gehalte fallen absolut zu niedrig aus. Durch die hohe Varianz der Anionengehalte liegt die Vermutung einer inhomogenen Zusammensetzung der Probe nahe; durch die selektive Natur der TEM-EDX-Methode können die ermittelten Stöchiometrien daher von denen des makroskopischen Materials abweichen. Parallel durchgeführte XRD-Untersuchungen konnten die Inhomogenität bestätigen (s. Anhang IV); dort war bei höheren Beugungswinkeln ein sogenanntes *Fronting* zu beobachten. Diese einseitige Steigungsabflachung hin zum Reflex entsteht durch Komponenten, die zwar dieselbe Phase wie das Hauptmaterial, jedoch durch abweichende Anionengehalte unterschiedliche Zellparameter aufweisen, wodurch sich die Beugungswinkel verändern. Se15 zeigte zudem kleinere Verunreinigungen durch elementares Se, diese konnten im TEM jedoch nicht verifiziert werden. Beide Effekte waren in Se037 nicht zu beobachten.

Tabelle 5: EDX-Ergebnisse der Se-Substitutionsreihe, bei der jeweils ein Viertel (Se037) und die Hälfte (Se15) des S-Gehalts durch Se ersetzt wurden. Die gezeigten Zusammensetzungen wurden jeweils über eine größere Anzahl an Punkt- und Flächenmessungen gemittelt; die Varianz ist dabei in Klammern als Abweichung von der letzten Stelle angegeben. Errechnete Summenformeln wurden jeweils auf einen Chromgehalt von Cr_2 normiert.

Verbindung	TEM-EDX [at%]			
	Cr	S	Se	Formel
$\text{Cr}_2\text{S}_{2.625}\text{Se}_{0.375}$ (Se037)	41(1)	52(3)	7(2)	$\text{Cr}_2\text{S}_{2.56}\text{Se}_{0.34}$
$\text{Cr}_2\text{Se}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ (Se15)	45(2)	33(9)	22(9)	$\text{Cr}_2\text{S}_{1.43}\text{Se}_{0.99}$

Bezüglich der Struktur konnten sowohl Röntgen- als auch Elektronenbeugung keine signifikanten Abweichungen von der angestrebten $R\bar{3}$ -Phase feststellen. Wie in Abbildung 14 zu sehen, konnte die Se037-Substitution der Cr_2S_3 -Grundstruktur ^[19] zugeordnet werden, wobei die d -Werte trotz des Se-Anteils nahezu identisch ausfielen – die größte Abweichung betrug ca. 0,08 Å in $[\bar{1}0\bar{1}]^*$ -Richtung. Se15 konnte einem Modell derselben Struktur zugeordnet werden ^[99], auch hier fielen die Abweichungen mit maximal 0,09 Å in $[110]^*$ -Richtung gering aus.

Es konnte gezeigt werden, dass die Substitution des S-Anionensystems durch Se grundsätzlich unter Erhalt der Cr_2S_3 -Grundstruktur und -phase erfolgen kann. Eine geringe Substitutionsmenge führte dabei zu keinen Änderungen der Gitterparameter, während eine gleichwertige Substitution zu einem $\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ -System zu vergrößerten, allerdings modellkonformen Parametern führte. Im letzteren Fall konnten größere, stöchiometrische Inhomogenitäten sowohl in TEM als auch XRD beobachtet werden, die jedoch keinen Einfluss auf die Struktur hatten oder zu einer Bildung von Fremdphasen führten.

Aufgrund der Priorisierung anderer Materialien zum Zeitpunkt der Untersuchungen erfolgte keine Sinterung der S-Se-Systeme. Hierbei wäre insbesondere $\text{Cr}_2\text{Se}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ von Interesse gewesen, da sich in eigenen ^[36] und fremden ^[168] Studien die Möglichkeit aufzeigte, Inhomogenitäten durch den FAST-Prozess eliminieren zu können.

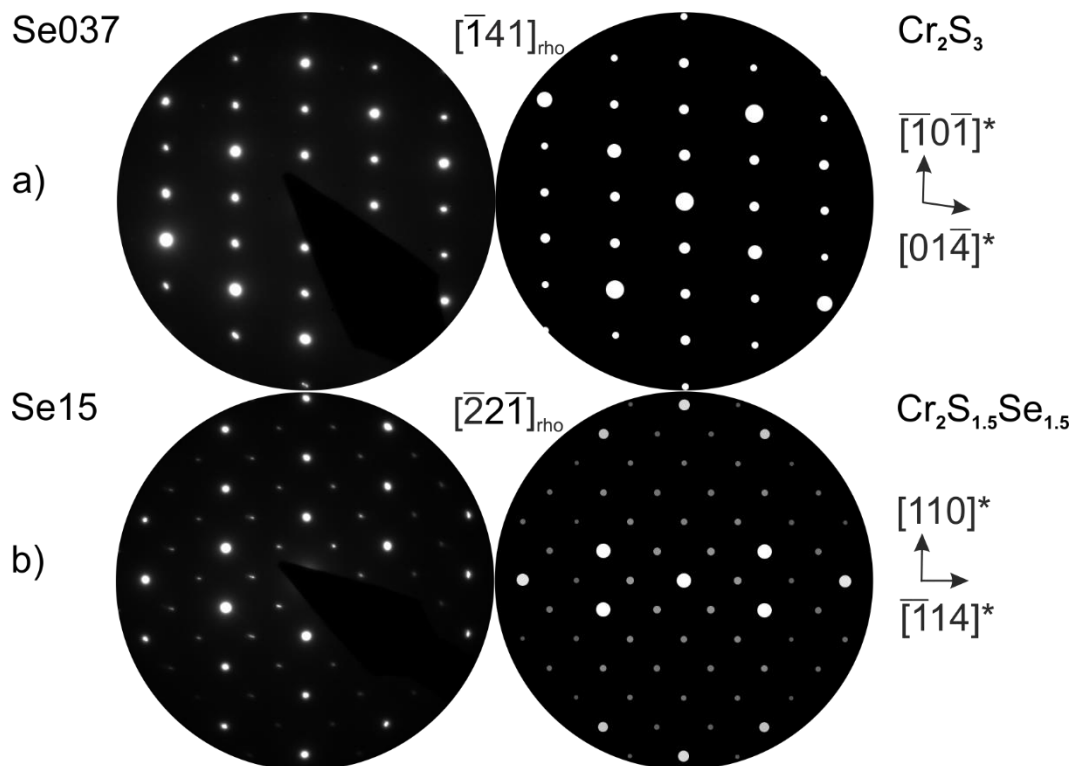


Abbildung 14: Experimentelle Beugungsmuster von a) $\text{Cr}_2\text{S}_{2.625}\text{Se}_{0.375}$ (Se037) in Zonenachse $[\bar{1}41]$, dem ein Modell der Cr_2S_3 Grundstruktur in $R\bar{3}$ gegenübergestellt ist ^[95,143]; sowie b) $\text{Cr}_2\text{Se}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ (Se15) in Zonenachse $[\bar{2}2\bar{1}]$ im Vergleich mit einem Modellsystem identischer Zusammensetzung ^[99,143].

5 Das ternäre Chromsulfid NiCr_2S_4

NiCr_2S_4 unterscheidet sich als ternäres Chromsulfid durch eine heterogene Besetzung der Kationenpositionen von den binären Strukturen. Strukturell auf Cr_3S_4 aufbauend sind die Defektschichten der ternären Verbindung dabei mit Ni^{2+} - anstelle von Cr^{2+} -Ionen besetzt; aus dem veränderten Schichtaufbau resultiert sukzessive eine ebenfalls veränderte Bandstruktur, mit der eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht. Ebenfalls ergibt sich durch die Heterogenität der Metallkationen die Möglichkeit, Ordnung-zu-Unordnungs-Phänomene innerhalb der Defektschicht thermoelektrisch zu nutzen [36,103,113,146]. Da die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung deutlich im metallischen Bereich liegt und der Seebeck-Koeffizient im Betrag äußerst niedrig ausfällt – eigene Studien [36] zeigten Kennwerte von $\sigma = 2080 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sowie $S = -15,4 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ – lag der Fokus der im Folgenden vorgestellten Optimierungen auf einer Erhöhung letzterem sowie einer Verringerung der thermischen Leitfähigkeit. Hierzu wurde die Bildung eines entmischten, dreidimensionalen Domänennetzwerks untersucht, das sich zunächst im Laufe früher Sinterversuche bildete, ebenso wurden die Effekte von Substitution der Ni-Positionen durch Mn und In betrachtet. Zu Beginn wird weiterhin ein kurzer Einblick in die beiden Polytypen, deren Beziehungen sowie die Stabilität der Verbindung gegeben.

5.1 Strukturelle Untersuchung und Phasenumwandlung in NiCr_2S_4

Im Gleichgewicht tritt NiCr_2S_4 in der monoklinen $I2/m$ -Struktur (*mon*) auf, wobei die CrS_2 -Schichten voll besetzt sind und Ni^{2+} -Kationen in geordneter Weise ausschließlich die $2(a)$ -Oktaederplätze der Defektschichten besetzen. Wird Energie durch Wärme oder Elektronenbeschuss in das System eingebracht, kommt es zur Mobilität und Migration der Kationen innerhalb der Defektschichten, woraus schließlich bei statistischer Besetzung eine ungeordnete $P6_3/mmc$ -Struktur (*hex*) entsteht, die einem NiAs-Typ mit Kationendefizit entspricht [36,104,146]. Der Übergang lässt sich dabei schematisch anhand folgender Gleichung beschreiben, die aufgrund der höheren Symmetrie von der Endstruktur ausgeht [114,169,170]:

$$P\frac{6_3}{m}mc \xrightarrow{t2} P\bar{3}m1 \xrightarrow{t3(a-b,a+b,c)} C\frac{2}{m} \xrightarrow{k2(a,b,2c)} I\frac{2}{m} \quad (18)$$

Experimentell ließ sich die Umwandlung in allen untersuchten Ni-Cr-S-Systemen inklusive der Substitutionen beobachten und äußerte sich durch das Verschwinden charakteristischer Überstrukturreflexe auf $h + k + l = 2n$ -Positionen des Cr_3S_4 -Strukturtyps [36]. Abbildung 15 zeigt den Übergang anhand von exemplarischen Elektronenbeugungsbildern, denen zur Verdeutlichung des Vorgangs Simulationen verschiedener Kationenbesetzungen gegenübergestellt sind:

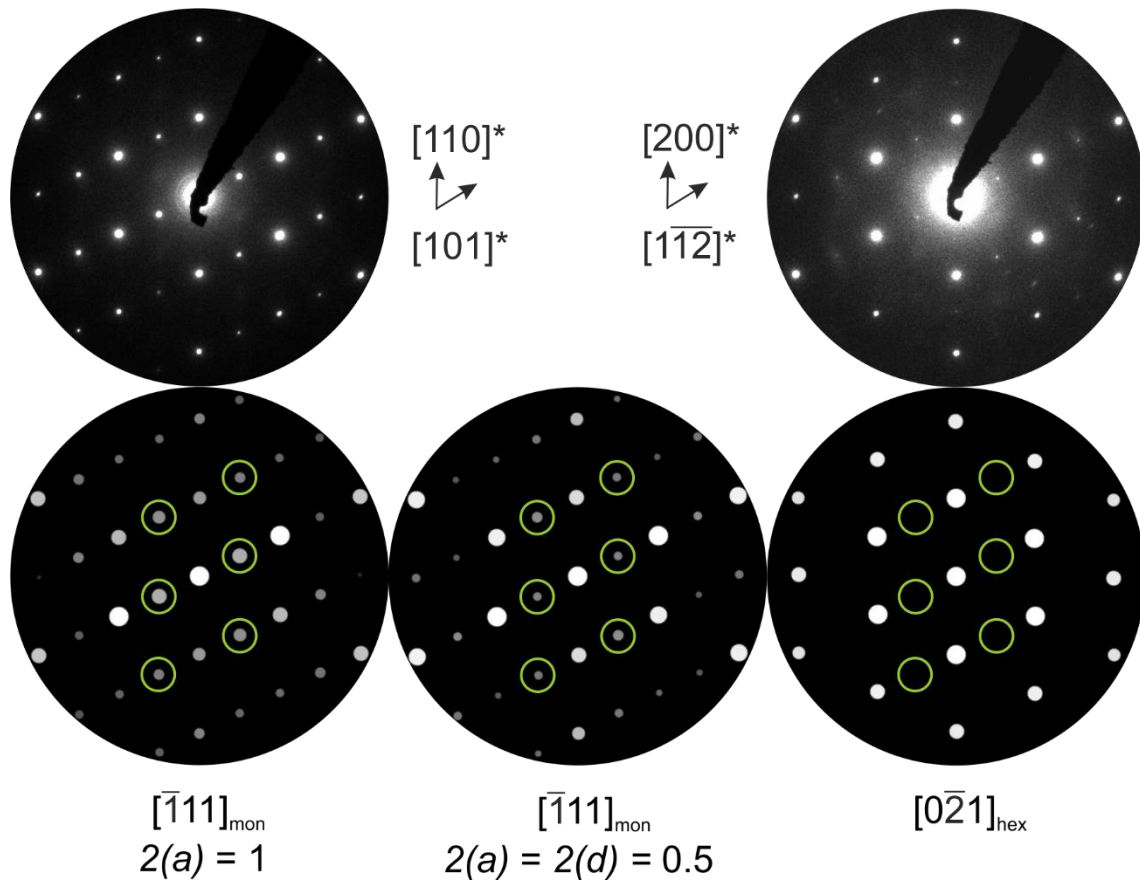


Abbildung 15: Experimenteller und simulierter Phasenübergang des NiCr_2S_4 . Links ist das geordnete System in $I2/m$ mit vollbesetzten $2(a)$ -Oktaederplätzen zu sehen, Überstrukturreflexe sind dabei deutlich und entsprechen der Struktur in Zonenachse $[\overline{111}]$ ^[114,143]. Die theoretische CdI_2 -Struktur ^[143,146] mit schwacher Intensität der Überstrukturreflexe ist in der Mitte dargestellt; $2(a)$ und $2(d)$ -Plätze sind gleichwertig besetzt. Die ungeordnete, hexagonale Phase in Zonenachse $[0\overline{2}1]$ ^[36,143,146] zeigte im Experiment sowohl diffuse Streuung als auch lokale Intensitätsmaxima auf vorigen Positionen der Überstrukturreflexe, die in der Simulation fehlen. Die Aufnahmen der Elektronenbeugungsmuster entstanden in Zusammenarbeit mit Viola Duppel, Stuttgart.

In der linken Reihe ist zunächst zu erkennen, dass bei vollbesetzten $2(a)$ - sowie unbesetzten $2(d)$ -Oktaederplätzen deutliche Überstrukturreflexe, beispielsweise in $[101]^*$ -Richtung, zu erkennen sind (vgl. grüne Kreise). Werden nun, wie in Kapitel 2.2.2 ausgeführt, Teile der geordneten Ni^{2+} -Kationen von $2(a)$ auf $2(d)$ -Plätze verschoben, nehmen diese Reflexe an Intensität ab, bis sich schließlich ein Minimum bei gleichwertiger Besetzung beider Plätze ergibt (s. Simulation in der Mitte). Dieser Zustand, der nach wie vor ein geordnetes System darstellt, wurde von Vaqueiro *et al.* als CdI_2 -Strukturtyp bestimmt ^[146], wobei nachfolgende Studien belegen konnten, dass dieser lediglich theoretisch existiert und keine tatsächliche, experimentell nachweisbare Phase darstellt ^[104]. Stattdessen geht das System einen Ordnung-zu-Unordnung-Übergang ein, bei dem sich die Ni^{2+} -Kationen komplett statistisch verteilen und schließlich jede verfügbare Kationenposition zu 75 % mit Cr- sowie zu 25 % mit Ni-Kationen besetzt ist (vgl. Abbildung 6). Die resultierende, hexagonale $P6_3/mmc$ -Phase mit Kationendefizit ^[36] ist in Abbildung 15, rechts gut erkennbar.

Im Gegensatz zur simulierten Struktur, die gänzlich ohne Überstrukturreflexe auskommt (s. grüne Kreise), ist jedoch eine verbleibende Restintensität an deren Positionen erkennbar, ebenso wie sich zwischen diesen Positionen wellenförmige, diffuse Streuung zeigt. Diese war in sämtlichen Untersuchungen der Ni-Cr-S-Systeme zu beobachten ([36], vgl. auch Abbildung 17); die Mechanismen verhielten sich dabei analog zum Cr_2S_3 und sind in Kapitel 4.2 eingehend erläutert.

Sowohl Phasenübergang als auch das Auftreten diffuser Streuung ließen sich ebenfalls im Zusammenhang mit der Bildung von Zwillingen beobachten. Unter einem *Zwilling* bzw. einer *Zwillingsstruktur* wird per Definition eine Struktur verstanden, in der zwei oder mehr Kristalle desselben Systems in definierter Weise miteinander verwachsen sind. Beide Zwillingspartner teilen sich dabei eine gemeinsame Ebene, die *Zwillingsgrenze*, und lassen sich über Symmetrioperationen ineinander überführen [171–174]. Die beobachteten Zwillingsstrukturen traten besonders häufig in zwei Presslingen auf, die unter vom etablierten Standard abweichenden Bedingungen synthetisiert und kompaktiert wurden (vgl. Anhang V) und eine entmischte Struktur besaßen (s. [36] sowie Kapitel 5.2.1 und 5.3). Abbildung 16 zeigt hierzu eine exemplarische Zwillingsstruktur in HRTEM mit markierter Zwillingsgrenze sowie separaten FFTs beider Zwillingspartner:

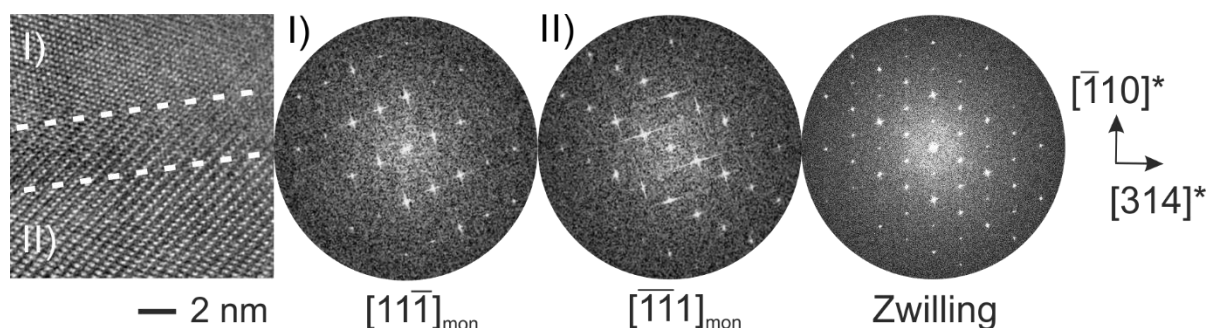


Abbildung 16: HRTEM-Abbildung eines Zwillings in Ni-Cr-S (links) mit zugehörigen FFT der beiden Zwillingspartner (Mitte) sowie der resultierenden FFT der gesamten Zwillingsstruktur (rechts). Der Bereich der Zwillingsgrenze ist zwischen gestrichelten Linien hervorgehoben. Zwillingspartner I und II konnten den Zonenachsen $[\bar{1}11]$ bzw. $[\bar{1}\bar{1}1]$ der monoklinen Struktur des NiCr_2S_4 zugeordnet werden und sind um ca. 64° zueinander rotiert. Die HRTEM-Abbildung entstand in Zusammenarbeit mit Viola Duppel, Stuttgart.

Im HRTEM war dabei zu erkennen, dass die Zwillingsgrenze diffus über einen Bereich von ca. 3 nm verlief und beide Partner unterschiedliche Strukturkontraste zeigten, welche möglicherweise auf lokale Abweichungen der Probendicke zurückzuführen sind. Die in FFT der jeweiligen Bereiche I und II gezeigten Teil- bzw. Partnerstrukturen waren zueinander gespiegelt und um etwa 64° rotiert; aus der Überlagerung beider ergab sich die FFT der Zwillingsstruktur im rechten Teil der Abbildung (s. auch Kapitel 5.3, Abbildung 25).

Bei längerer Bestrahlung der Zwillingsstruktur konnte beobachtet werden, dass sich diese von der monoklinen Phase des NiCr_2S_4 in die hexagonale umwandelte und der Zwilling aufgelöst wurde – eine experimentelle Betrachtung des Übergangs in HRTEM und Elektronenbeugung ist in Abbildung 17 dargestellt:

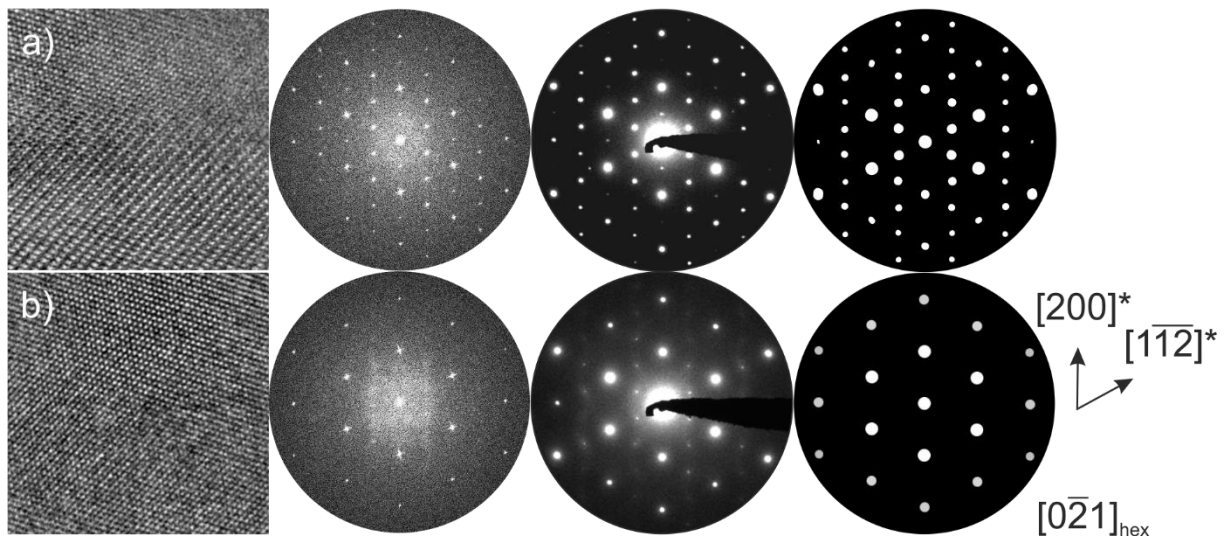


Abbildung 17: Phasenumwandlung eines NiCr_2S_4 -Zwillings in HRTEM (links), FFT (Mitte links), Elektronenbeugung (Mitte rechts) sowie Simulationen ^[114,143] (rechts). a) zeigt dabei den Zwilling inklusive gestrichelt markierter Zwillingsgrenze im HRTEM, während b) die umgewandelte Phase ohne Zwilling darstellt. In FFT und Elektronenbeugung ist wellenförmige, diffuse Streuung inklusive lokaler Intensitätsmaxima zu erkennen. HRTEM- sowie Beugungsabbildungen entstanden in Zusammenarbeit mit Viola Duppel, Stuttgart.

Die Ursprungsphase in Bildabschnitt a entspricht dabei der in Abbildung 16 gezeigten Zwillingsgrenze, wobei die zugehörige FFT mit der Elektronenbeugung desselben Bereichs übereinstimmt. Die Elektronenbeugung (Mitte) zeigte intensive Reihen von Überstrukturreflexen. Bestrahlung der Zwillingsstruktur führte innerhalb von wenigen Sekunden zu einer Phasenumwandlung, wobei sich die in Bildabschnitt b dargestellte Struktur einstellte. Im HRTEM erschien der Bereich der Zwillingsgrenze nun als homogene Struktur, welche durch das Verschwinden der Überstruktur-Reflexreihen in der FFT bestätigt wurde. An Stelle der Reflexe war stattdessen wellenförmige, diffuse Streuung analog zum Übergang in Abbildung 15 zu sehen, die in der Elektronenbeugung noch einmal deutlicher hervortrat. Im Gegensatz zur FFT zeigten sich in dieser neben der diffusen Streuung auch klar definierte, lokale Intensitätsmaxima auf den Positionen der Überstrukturreflexe, die in der FFT völlig fehlten und anhand der Simulation auch keinen Teil der umgewandelten Phase darstellten. Die Experimente zeigen insgesamt die Möglichkeit des Materials auf, Ungleichgewichtszustände wie Zwillingsstrukturen durch die elektronenstrahlinduzierte Kationenmobilität ausheilen zu können. Während die Struktur in HRTEM und FFT allerdings als durchaus homogen erscheint – vom Auftreten der diffusen Streuung einmal abgesehen – zeigt sich jedoch in der Elektronenbeugung, dass die Ausheilung offenbar nicht makroskopisch stattfand. So sind weiterhin deutliche Intensitäten auf den Positionen der Überstruktur erkennbar, die auch nach längerer Bestrahlung stabil blieben. Die Vermutung liegt nahe, dass kleinere Teilbereiche der Zwillingsstruktur trotz der Bestrahlung nicht umgewandelt wurden oder sich eine Form der kurzreichweitigen Ordnung eingestellt hat, die dem Auftreten der Zwillingsstruktur ähnlich ist. FFT und HRTEM zeigen dabei, dass eine komplette Ausheilung und Umwandlung möglich sind, dies jedoch offenbar nicht universell für sämtliche Längenskalen gilt.

Verschiedene *in situ*-Experimente konnten zudem Erkenntnisse darüber liefern, ob die strahlinduzierte Umwandlung der Phase über einen thermisch oder ballistisch aktivierten Mechanismus erfolgte. Hierzu wurden konventionell präparierte Ni-Cr-S-Systeme im TEM sowohl bis auf 729 K erhitzt als auch auf 95 K abgekühlt und die Struktur über Elektronenbeugung auf ihre Stabilität hin untersucht. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse dieser *in situ*-Untersuchungen, wobei in Bildabschnitt a Beugungsmuster der Kühl- sowie in Abschnitt b Bilder der Heizexperimente gezeigt sind.

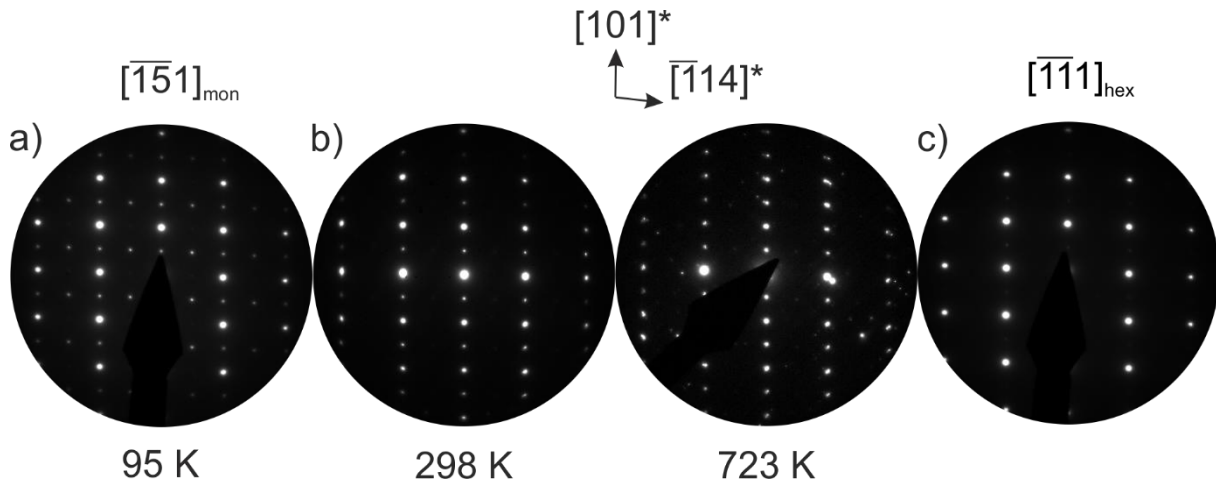


Abbildung 18: Elektronenbeugungsmuster von NiCr_2S_4 aus a) in situ-Kühlexperimenten bei 95 K und b) in situ-Heizexperimenten von 298 K bis 723 K. Die erhaltenen Muster konnten Zonenachse $[\bar{1}51]$ der monoklinen Phase zugeordnet werden; zusätzliche Reflexe in a) deuten auf eine potenzielle Zwillingsstruktur hin, die im Material häufig zu beobachten war. Elektronenbestrahlung führte in sämtlichen Fällen zum Verschwinden der Zwischenreflexe in $[101]^*$, sodass sich die in c) gezeigte Struktur der hexagonalen Phase ergab.

Während des *in situ*-Kühlens konnte festgestellt werden, dass sowohl die Phasenumwandlung als auch das Ausheilen eines Zwillingsystems auch bei 95 K erfolgten, die Umwandlung ging dabei lediglich langsamer vonstatten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Phasenumwandlung und erhöhte Mobilität der Ni^{2+} -Kationen in den Defektschichten ballistisch durch den Elektronenbeschuss aktiviert werden. Die Heizexperimente unterstützten dies, da sich bei Raumtemperatur bis 723 K prinzipiell identische Beugungsmuster abbilden ließen. Wie bereits zuvor verloren die zu sehenden Überstrukturreflexe nach wenigen Sekunden an Intensität, sodass sich schlussendlich in sämtlichen Temperaturbereichen die in Bildabschnitt c) gezeigte Struktur ergab. Parallel durchgeführte *in situ*-Heizexperimente im XRD konnten ebenfalls keine Abnahme des Anteils der Ursprungsphase bis 700 K beobachten, eine signifikante Zunahme der hexagonalen Phase zeigte sich dort erst ab Temperaturen deutlich über 800 K [36].

5.2 Bildung eines dreidimensionalen, kohärenten Domänennetzwerks

Bei der Untersuchung eines FAST-kompaktierten, konventionell präparierten NiCr_2S_4 -Systems konnte eine ungewöhnlich gemusterte Struktur beobachtet werden, die sich deutlich im STEM-HAADF, jedoch kaum erkennbar im TEM-Hellfeld zeigte. Selbige konnte als ein Netzwerk chemisch entmischter, kohärenter Domänen identifiziert werden, welches in den folgenden Unterkapiteln hinsichtlich seiner Struktur, Zusammensetzung und möglicher Ursachen untersucht wird.

5.2.1 Struktur und Zusammensetzung

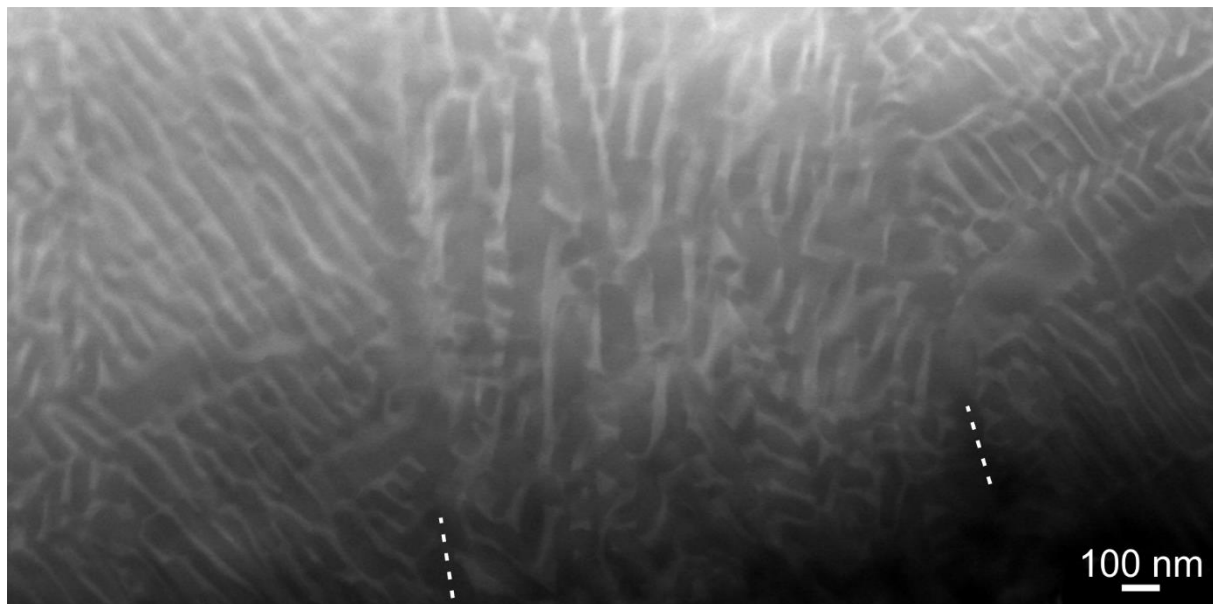


Abbildung 19: STEM-HAADF-Abbildung von NiCr_2S_4 nach Kompaktierung und konventioneller Präparation. Ein alternierendes Muster aus Bereichen mit hellem und dunklem Z-Kontrast ist zu sehen, welches innerhalb eines Korns eine homogene Orientierung aufweist, sich jedoch von Korn zu Korn unterscheidet. Gestrichelte Linien markieren jeweils Korngrenzen, die vom oberen zum unteren Bildrand verlaufen.

Wie in Abbildung 19 zu sehen, wies das Material schmale, längliche Bereiche mit hellem Z-Kontrast und Breiten von ca. 20-50 nm auf, die sich wiederum mit Bereichen von dunklem Z-Kontrast und doppelter Breite abwechselten. Das Muster bzw. die Struktur erschien dabei innerhalb eines Korns gleichförmig in Orientierung, Form und Größe, während es sich zwischen den Körnern jeweils unterschied: Die durch die markierten Grenzen getrennten Körner zeigten dabei andere Richtungsverläufe der Struktur, ebenso erschienen die Bereiche in unterschiedlichen Längen, Breiten und Abständen. Die Korngrenzen an sich konnten dabei sowohl mit dunklem (s. oben) als auch hellem Z-Kontrast erscheinen (vgl. Abbildungen 23 und 26), wobei letzterer Fall häufiger zu beobachten war.

Der Unterschied im Z-Kontrast deutet auf unterschiedliche Atomgewichte und, damit einhergehend, eine unterschiedliche Stöchiometrie der beiden Bereiche hin; wobei ein hellerer Kontrast Elemente bzw. Verbindungen mit höherem Atomgewicht darstellt.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurde die Struktur mithilfe von EDX untersucht und Elementverteilungen erstellt – ein exemplarisches Beispiel ist in Abbildung 20 gezeigt; ferner sind die Ergebnisse quantitativer Analysen derselben Probe in Tabelle 6 gegeben.

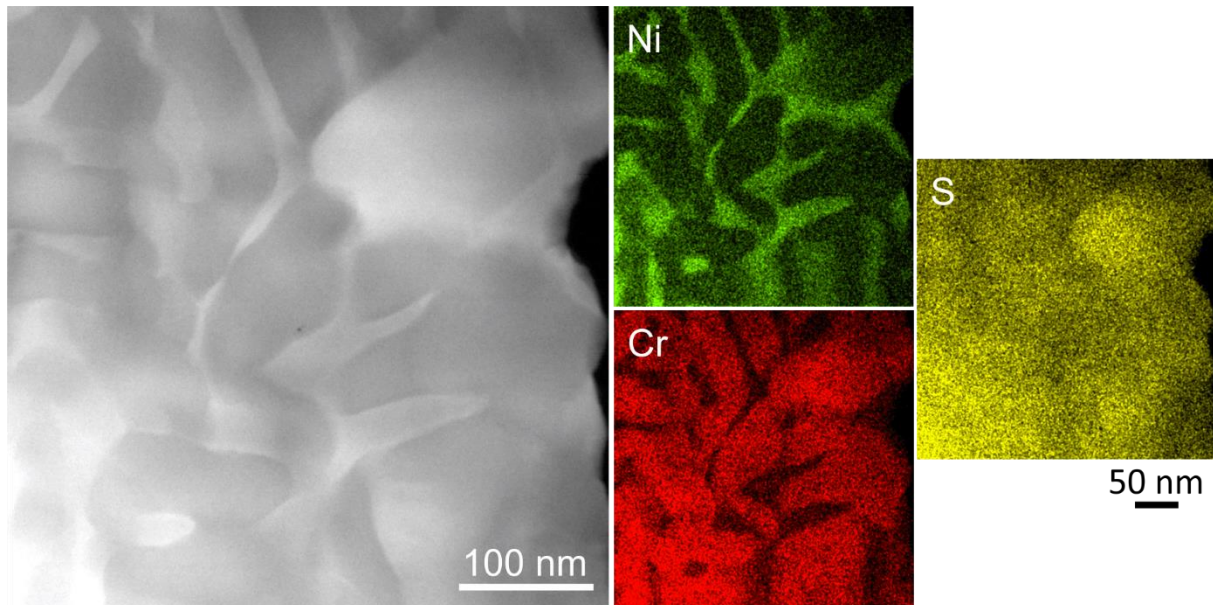


Abbildung 20: STEM-HAADF-Abbildung sowie STEM-EDX-Elementverteilung eines kompaktierten, konventionell präparierten NiCr_2S_4 -Presslings. Die Bereiche von unterschiedlichem Z-Kontrast konnten als Ni-reiche (hell) bzw. Cr-reiche (dunkel) Domänen bestimmt werden; die Verteilung des S fiel homogen aus. Sämtliche Teilaufnahmen der Abbildung entstanden in Zusammenarbeit mit Philipp Wachsmuth der JEOL Germany GmbH, Freising/Reutlingen.

Aus der Elementverteilung in Abbildung 20, rechts, war zunächst ersichtlich, dass sich die Bereiche unterschiedlichen Kontrasts bei gleichem S-Anteil in ihren Ni- und Cr-Gehalten unterschieden. Die im Z-Kontrast hell erscheinenden Bereiche wiesen laut Elementverteilung (grün) einen erhöhten Ni-Anteil auf, während die dunklen Bereiche reich an Cr und arm an Ni erschienen (rot). In der Quantifizierung (Tabelle 6) äußerte sich dies durch eine Zusammensetzung von 25 at% Ni zu 18 at% Cr in den hellen Bereichen, wobei sich das Verhältnis der beiden Metalle in den dunklen Bereichen exakt umkehrte. Die Erkenntnis deckte sich dabei mit der Erwartung des beobachteten Z-Kontrasts, da Ni ein höheres Atomgewicht als Cr aufweist ^[163] und der S-Gehalt zwischen beiden Bereichen konstant blieb. Im Vergleich mit der aus der Summenformel errechneten Idealstöchiometrie zeigten die Ergebnisse in Tabelle 6 zudem, dass die Zusammensetzung der Cr-reichen Anteile deutlich näher an dieser lag, während die Ni-reichen Anteile stark davon abwichen. Es ist jedoch auch zu beachten, dass die Gesamtstöchiometrie der Probe (NiCr_2S_4 , Summe) das Ideal nicht erreichte und sich ein Überschuss an Cr sowie ein Defizit an Ni erkennen ließen – mögliche Ursachen stehen in Kapitel 5.2.2 zur Diskussion. Abseits dessen zeigte die Zusammensetzung auf makroskopischer Längenskala eine hohe Homogenität, welche auch in Messungen an einer weiteren, strukturell identischen Probe beobachtet werden konnte. Die Entmischung kann daher als mikroskopischer Effekt angesehen werden, der sich auf größeren Längenskalen der Idealstöchiometrie annähert.

Tabelle 6: REM-EDX-Quantifizierung des in Abbildung 20 dargestellten Presslings, deren Daten der theoretischen Zusammensetzung eines stöchiometrischen homogenen Materials gegenübergestellt sind. Die gegebenen Werte wurden jeweils über 5-10 Messpunkte gemittelt; die Varianz ist in Klammern als Abweichung von der letzten Stelle angegeben.

Verbindung	Element [at%]		
	Ni	Cr	S
NiCr₂S₄, Theorie	14	29	57
NiCr₂S₄, Summe	19(1)	22(1)	59(2)
NiCr₂S₄, hell	25(2)	18(2)	57(2)
NiCr₂S₄, dunkel	18(2)	25(2)	57(3)

Bei der Betrachtung der Übergänge von Ni- zu Cr-reichen Domänen fiel auf, dass im STEM-HAADF (Abbildung 20, links) keine klar definierten Grenzflächen zu erkennen waren und der Übergang fließend verlief, während die Trennung in den EDX-Elementverteilungen deutlicher ausfiel (Abbildung 20, rechts). Diese Erkenntnisse sprechen daher dafür, dass es sich um ein Entmischungsphänomen handelt, da im Falle einer Segregation der unterschiedlichen Bereiche eine klare Grenze zu beobachten gewesen wäre [36]. Somit kann die beobachtete Struktur als System von stöchiometrisch verschiedenen Domänen angesehen werden, weshalb die Bereiche im Folgenden als solche bezeichnet werden. Ebenfalls wird für die Bezeichnung des Gesamtsystems in Folge *Ni-Cr-S* anstelle der korrekten Summenformel verwendet, da die tatsächliche Zusammensetzung hierfür zu stark von der Idealstöchiometrie abweicht.

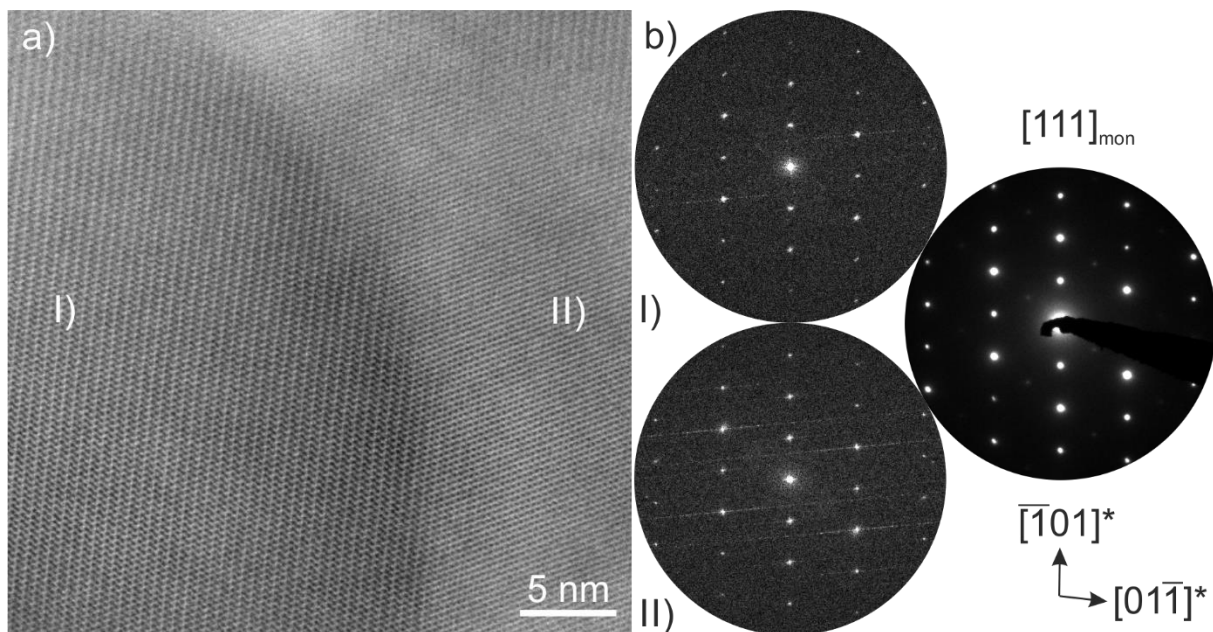


Abbildung 21: a) HRSTEM-Abbildung einer Domänengrenze. Zwischen Ni- (hell) und Cr-reicher Domäne (dunkel) ist ein kohärenter, artefaktfreier Übergang erkennbar. b) FFTs der in a) markierten Domänen, wobei I) der einer Ni- und II) der einer Cr-reichen Domäne entspricht. Beide sind einem experimentellen Beugungsbild in monokliner Zonenachse $[111]_{\text{mon}}$ gegenübergestellt. Dessen schwach erkennbare Zwischenreflexe um den Primärstrahl rühren von einer Zwillingstruktur her, die global an vielen Stellen zu beobachten war (vgl. Abbildung 25). Teilbild a) entstand in Zusammenarbeit mit Arno Meingast von Thermo Fisher Scientific, Eindhoven; Teilbild b) exklusive der FFT in Zusammenarbeit mit Viola Duppe, Stuttgart.

Im Laufe der Untersuchungen ergab sich die Möglichkeit, das entmischte Ni-Cr-S-Domänensystem in hochaufgelöstem STEM (HRSTEM) betrachten zu können, was eine genaue Analyse des Übergangs von Ni- zu Cr-reicher Domäne ermöglichte. In Abbildung 21 ist hierzu die HRSTEM-Aufnahme eines Domänenübergangs gezeigt (a), wobei sich FFTs bei der Domänen berechnen und mit einem experimentellen Beugungsbild der Makrostruktur vergleichen ließen (b).

Zunächst ist anhand des Z-Kontrasts des Übergangs von Cr- zu Ni-reicher Domäne in Abbildung 21a zu erkennen, dass beide Domänen nanoskopisch unterschiedliche Zusammensetzungen aufwiesen, welche von unterschiedlichen Atomgewichten herrühren. Der Übergang und generelle Verlauf der Reihen (engl. *columns*) zeigte sich jedoch als kohärenter Übergang, an dem keinerlei Grenzen oder Spannungsartefakte zu erkennen waren. Eine genauere Untersuchung über geometrische Phasenanalyse (GPA), die in Abbildung 22 gezeigt ist, bestätigt die völlige Spannungsfreiheit des Übergangs.

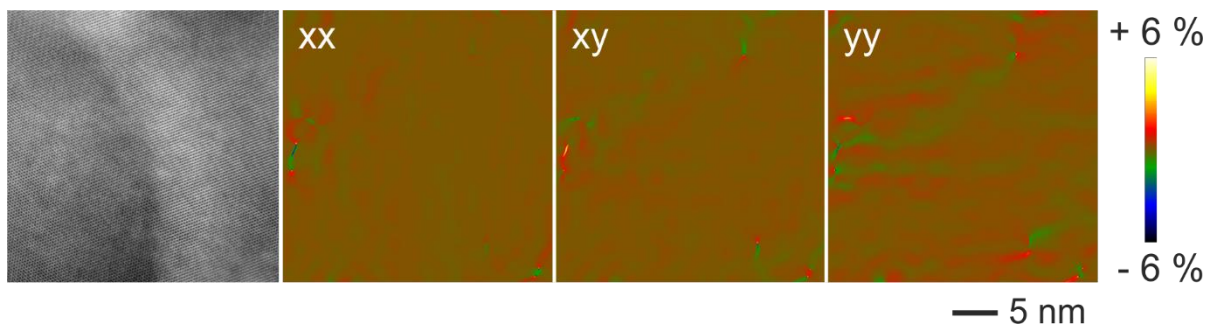


Abbildung 22: HRSTEM-Aufnahme und geometrische Phasenanalyse (GPA) einer Domänenengrenze in Ni-Cr-S; im System vorhandene Spannungen werden dabei über die am rechten Bildrand angeführte Farbskala hervorgehoben. Die GPA ergab keine erkennbaren, signifikanten Spannungen entlang der Domänenengrenze in sämtlichen betrachteten Richtungen; vereinzelte Abweichungen zeigten sich lediglich an Punktdefekten. Adaptiert aus ^[36] und ursprünglich veröffentlicht durch die Royal Society of Chemistry.

Bei der Betrachtung der in Abbildung 21b dargestellten FFTs (I für Ni-, II für die Cr-reiche Domäne) ergab sich zudem, dass diese sowohl in Muster als auch *d*-Werten identisch ausfielen und ebenfalls einem experimentellen Beugungsmuster entsprachen, das von einem makroskopischen Bereich der Probe aufgenommen wurde.

In Hinblick auf die Stabilität des Systems unter Energieeintrag konnte zunächst festgestellt werden, dass die in Kapitel 5.1 beschriebene, elektronenstrahlinduzierte Phasenumwandlung auch für das entmischte Domänen Netzwerk gilt ^[36]. Es wurde jedoch weiterhin untersucht, wie sich das System bei erhöhter Temperatur verhält, wozu eine konventionell präparierte Probe im TEM *in situ* geheizt wurde. In Abbildung 23 sind hierzu STEM-HAADF Aufnahmen des Ni-Cr-S-Systems bei Raumtemperatur sowie der Höchsttemperatur von 748 K dargestellt, die sowohl Bulkflächen des Materials als auch eine Korngrenze (s. Markierung) zeigen.

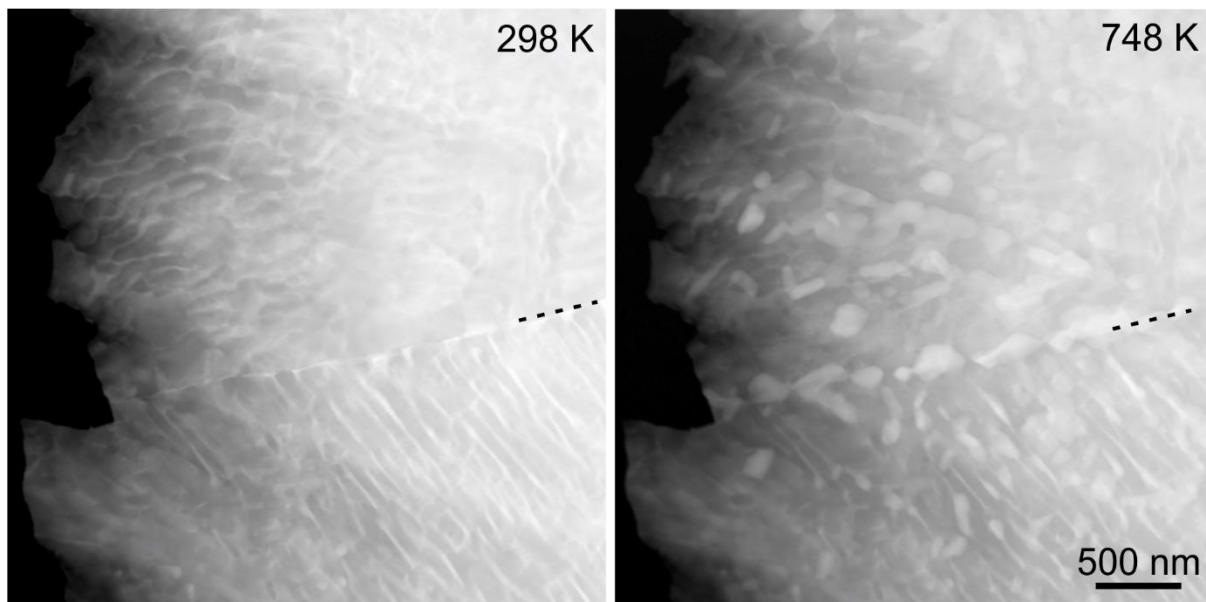


Abbildung 23: STEM-HAADF-Abbildungen des entmischten Ni-Cr-S-Domänensystem während eines in situ-Heizexperiments. Die bei Raumtemperatur in bekannter Form erscheinenden Domänen begannen ab 573 K zu agglomerieren und formten größere Bereiche; Ni-reiches Material lagerte sich an der Korngrenze (Markierung) an.

Bei Raumtemperatur zeigte das Domänennetzwerk zunächst die bereits bekannte Struktur, welche in der Elektronenbeugung die $I2/m$ -Struktur des NiCr_2S_4 aufwies (vgl. Abbildung 18) und durch Bestrahlung in $P6_3/mmc$ wechselte. Bis 573 K erschien die Erscheinung des Domänennetzwerks identisch zu derer bei Raumtemperatur, weiteres Heizen führte jedoch zu einer Agglomeration insbesondere der Ni-reichen Domänen. Wie in Abbildung 23, rechts zu sehen, wurden mit zunehmender Temperatur die linienförmigen, Ni-reichen Domänen zunehmend unterbrochen und verbreiterten sich, wobei sich oftmals breite, tropfenähnliche Formen ergaben. Neben der Agglomeration im Bulkmaterial war zudem eine Anreicherung Ni-reicher Domänen an der Korngrenze in der Bildmitte zu beobachten, an deren Verlauf sich mehrere Domänen mit bis zu 300 nm Durchmesser bewegten. In vielen Bereichen war eine erhöhte Entmischung der Elemente zu beobachten; während die Cr-reichen Domänen jedoch oftmals nur geringe Abweichungen zur Stöchiometrie bei Raumtemperatur zeigten, wiesen einige Ni-reiche Domänen oftmals nur noch Spuren von Cr auf und schienen dieses nahezu vollständig verdrängt zu haben [36]. Die Migration insbesondere des Ni-Anteils scheint dabei nicht verwunderlich: So ist bekannt, dass die Ni^{2+} -Kationen eine hohe Mobilität in den Defektschichten des Materials besitzen und diese thermisch wie elektronisch aktiviert werden kann (vgl. Kapitel 2.2.2 und 5.1), während die Cr^{3+} -Kationen fest in CrS_2 -Schichten positioniert sind.

Beachtenswert ist jedoch, dass sich trotz der zunehmenden Inhomogenität und hohen, lokalen Ni-Gehalte weiterhin großflächig die $I2/m$ -Phase nachweisen ließ. Auch bei der Höchsttemperatur von 748 K konnten in der Elektronenbeugung weiterhin zunächst die monokline und erst später die hexagonale Phase beobachtet werden, Abweichungen vom Verhalten bei Raumtemperatur zeigten sich dabei nicht ([36], vgl. Abbildung 18).

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften des Systems, die in Tabelle 7 gezeigt sind, konnte beim entmischten Domänennetzwerk allgemein metallisches Verhalten festgestellt werden, da die elektrische Leitfähigkeit mit $2080 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ hoch und der Seebeck-Koeffizient mit $-15,40 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ sehr niedrig ausfielen. Im Vergleich zu Daten einer Vorstudie, in denen NiCr_2S_4 sowohl FAST-kompaktiert als auch heißgepresst wurde, konnte in den eigenen Versuchen eine deutliche Steigerung sowohl der Dichte als auch der elektrischen Leitfähigkeit erreicht werden, während sich der Seebeck-Koeffizient im Falle des Heißpressens nahezu identisch und beim FAST um eine Größenordnung geringer zeigte. Die thermische Leitfähigkeit fiel mit $3,29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ höher als die des heißgepressten NiCr_2S_4 aus, ein Vergleichswert des FAST-kompaktierten Materials wurde nicht angegeben. Generell ist beim Vergleich zu beachten, dass in der Studie deutlich abweichende Kompaktierungsparameter angewandt wurden und generell bei reduzierter Temperatur und höherem Druck gearbeitet wurde – die ähnlichen Dichten bis nahezu identischen Seebeck-Koeffizienten legen jedoch zumindest eine grundlegende Vergleichbarkeit der Daten nahe. Die Ursache der deutlich erhöhten, elektrischen Leitfähigkeit des Ni-Cr-S-Systems ließe sich zunächst in der gesteigerten Dichte vermuten; spätere Synthesen (vgl. Tabelle 10) eines stöchiometrischen Systems ergaben jedoch elektrische Leitfähigkeiten in identischer Größenordnung zur Literatur, weshalb sich die Steigerung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die abweichende Zusammensetzung des Ni-Cr-S-Materials zurückführen lässt.

Die für die Materialklasse insgesamt eher durchschnittliche thermische Leitfähigkeit des Ni-Cr-S-Systems zeigt weiterhin, dass trotz der Entmischung keine signifikante Verbesserung eintrat. In Anbetracht der Nanostruktur (vgl. Abbildung 21) ließ sich dies jedoch letztendlich erwarten, da ein völlig kohärentes System keinerlei zusätzliche Mechanismen zur Phononenstreuung aufweist. Da das Ni-Cr-S-System weiterhin die Eigenschaft zeigte, dass sich die Domänen bei erhöhter Temperatur veränderten und Cr-Anteile aus Ni-reichen Domänen oftmals verdrängt wurden, (vgl. Abbildung 23), wurde die thermische Leitfähigkeit zudem temperaturabhängig von Raumtemperatur bis 800 K gemessen (Anhang VI). Hierbei war mit steigender Temperatur eine ebenfalls steigende thermische Leitfähigkeit zu beobachten, welche ein für metallartige Materialien übliches Verhalten zeigt und für ein weiterhin mehrheitlich kohärentes Gitter spricht ^[32,139]. Wäre durch die veränderte Domänenstruktur zusätzliche Unordnung ins System gebracht worden, hätte sich dies in Form einer sinkenden oder stagnierenden thermischen Leitfähigkeit äußern können – dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Tabelle 7: Physikalische Kenngrößen des entmischten Ni-Cr-S-Netzwerks im Vergleich mit Literaturwerten ^[103] von FAST-kompaktiertem sowie heißgepresstem NiCr_2S_4 (HP). Die angegebenen Vergleichswerte stellen jeweils das Optimum beider Methoden dar, weshalb die Sinterparameter von den hier angewandten abweichen und in vergleichbarer Form nicht in der Studie angewendet wurden.

Verbindung	Sinterparameter [K]/[MPa]	Dichte [g·cm ⁻³]	σ [S·cm ⁻¹]	S [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	κ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	PF [$\mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$]
Ni-Cr-S ^[36]	1273/71	4,58	2080,00	-15,40	3,29	0,49
NiCr_2S_4 ^[103] , FAST	848/300	4,27	608,00	-172,00	-	18,00
NiCr_2S_4 ^[103] , HP	878/300	3,68	550,00	-17,00	1,40	0,16

5.2.2 Erklärung der Domänenstruktur

Zum genaueren Verständnis des Entstehungsprozesses der Entmischung wurden nachträglich Untersuchungen an den Syntheseedukten sowie dem entstandenen Produkt vor der Kompaktierung durchgeführt, wobei erstere über TEM und zweitere über XRD erfolgte.

Für die Synthese (Details s. Anhang V) wurde eine 50:50-Legierung von Ni und Cr verwendet und gemeinsam mit elementarem S gemäß der Zusammensetzung $(\text{Ni,Cr})_2\text{S}_3$ eingewogen. Die TEM-Analyse des Pulvers zeigte jedoch, dass die verwendete Legierung stark verunreinigt war, mehr aus einer Mischung beider Metalle als einer tatsächlichen Legierung bestand und der Cr-Anteil gegenüber Ni deutlich überwog. Die Ergebnisse der EDX in Tabelle 6 erscheinen somit nachvollziehbar, da sich der dort beobachtete Gehalt beider Metalle zwischen der 1:2-Zusammensetzung der Zielverbindung und dem angegebenen Verhältnis des Syntheseedukts bewegt.

Die XRD-Analyse des Syntheseprodukts ergab, dass dieses aus einem Gemisch verschiedener Phasen bestand ^[36]. So konnte zunächst die Mehrheitsphase Ni-Cr-S (Cr_3S_4 -Strukturtyp) mit einem Anteil von ca. 67 % bestimmt werden, weiterhin zeigten sich jedoch ebenfalls ca. 26 % NiS_2 sowie Spuren von Cr_2S_3 , NiS und elementarem Schwefel ^[36]. Eine erneute Messung ergab nach erfolgter Kompaktierung ein deutlich homogeneres Verhältnis, in dem lediglich Ni-Cr-S sowie Anteile des hexagonalen NiCr_2S_4 -Polytypen nachgewiesen werden konnten. Es lässt sich daher festhalten, dass während der Kompaktierung eine Homogenisierung des Phasengemisches stattfand – diese wurde von Veremchuk *et al.* zuvor an einem TiO_2 -System beobachtet ^[168], konnte für Chromsulfide jedoch bisher nicht nachgewiesen werden ^[36].

Aufgrund der Phasenzusammensetzung und relativen Homogenität des kompaktierten Materials erscheint ein Einfluss auf die Entmischung unwahrscheinlich. Dies wird von der Tatsache unterstützt, dass sowohl Ni- als auch Cr-reiche Domänen in HRTEM und Elektronenbeugung identische Beugungsmuster aufweisen (vgl. Abbildung 21), weshalb andere Mechanismen der Entmischung bedacht werden müssen.

Ein Ausscheidungs- oder Nukleations-ähnlicher Mechanismus für die Entmischung lässt sich zunächst ausschließen. In diesem Fall wären Domänen in runder bis Partikel-ähnlicher Form zu erwarten, die statistisch im Material verteilt wären ^[175,176]. Da sich innerhalb eines Kornes jedoch eine stark homogene, orientierte Strukturierung der Domänen ohne erkennbare Keim-Ursprünge zeigte, müssen andere Mechanismen in Betracht gezogen werden, die im Folgenden diskutiert werden sollen: Spinodale Entmischung sowie Elektromigration.

Spinodale Entmischung bezeichnet dabei die spontane Trennung eines Festkörpers in zwei unterschiedliche Komponenten, die instantan ohne vorherige Nukleation abläuft und eine charakteristische Struktur miteinander verknüpfter Bereiche gleicher Phase erzeugt ^[36,69,177]. Dies trifft auf die Beobachtungen am Ni-Cr-S-System zu, wobei zusätzlich

die Randbedingungen der Entmischung beachtet werden müssen: Diese geschieht üblicherweise im Rahmen einer raschen Abkühlung; Binder und Fratzl ^[177] beschreiben zudem die Voraussetzung eines initial ungeordneten Systems. Wird das ungeordnete System von einer hohen Temperatur oberhalb des kritischen Punkts plötzlich abgekühlt, wird der Zustand der Unordnung kurzzeitig eingefroren und ordnet sich in einem spontanen Prozess unterhalb der kritischen Temperatur, wobei ein System nun geordneter Domänen mit komplementären Zusammensetzungen entsteht ^[69,177]. In Hinblick auf das Ni-Cr-S-System sprechen sowohl das Erscheinungsbild der Domänenstruktur als auch die Umstände der Kompaktierung für eine spinodale Entmischung – nach dem Sinterprozess wird üblicherweise schnell abgekühlt, woraus sich je nach thermodynamischen Voraussetzungen durchaus eine Form des Abschreckens ergeben kann. Ebenfalls erscheint das Auftreten eines ungeordneten Zustands während des Sinterprozesses plausibel: Zu Beginn des Prozesses war ein Phasengemisch vorhanden und die erhöhte Temperatur des Sinterns könnte die Mobilität der Ni²⁺-Kationen thermisch aktiviert haben. Der hieraus folgende Hochtemperatur-Polytyp mit NiAs-Struktur konnte in temperaturabhängigen *in situ*-XRD Messungen bei entsprechender Temperatur nachgewiesen werden und machte einen Anteil von etwa 22 % des Gesamtsystems bei 1198 K aus ^[36].

Für das Auftreten einer spinodalen Entmischung spricht insgesamt besonders die Symptomatik, da das Erscheinungsbild der Domänen sowie deren gegensätzliche Zusammensetzung gut mit den charakteristischen Merkmalen übereinstimmen. Ebenfalls erscheint das Auftreten eines initialen Unordnungszustands aufgrund des Phasengemisches und Anteilen des NiAs-Strukturtyps denkbar. Der nicht-signifikante Anteil des Polytyps bei der Sintertemperatur wirft im Gegenzug die Frage auf, ob die kritische Temperatur des Systems bereits erreicht wurde, ebenfalls lässt sich nicht abschließend klären, ob das Abkühlen des Presslings nach der Kompaktierung tatsächlich die Bedingungen eines Abschreckprozesses erfüllte. Folgeexperimente (vgl. Kapitel 5.4), in denen explizite Abschreckversuche der Sinterprodukte durchgeführt wurden, zeigten beispielsweise keine Entmischung des Materials, wobei in diesem Fall ein geordnetes, phasenreines Initialsystem vorlag.

Den zweiten, möglichen Mechanismus der Entmischung stellt die sogenannte *Elektromigration* dar, bei dem Material auf mikroskopischer Ebene durch einen angelegten Gleichstrom bewegt wird. Die Möglichkeit des Auftretens ergab sich aus der Beobachtung (vgl. Abbildung 19), dass die Domänenstruktur innerhalb eines Korns einer gleichförmigen Richtung folgte, die sich wiederum von Korn zu Korn unterschied. Während der durchgeführten Sinterungen lag jeweils ein Gleichstrom am Material an, dessen Richtung während des Prozesses konstant blieb – es erscheint daher nicht abwegig, dass dieser in Kombination mit der erhöhten Temperatur und folgender, thermisch aktivierter Kationenmobilität zu einer Nettomigration von Ni²⁺-Kationen führte. Durch die axiale Richtung des Stroms erscheint es zunächst naheliegend, dass die Orientierung der Domänen in diesem Fall einer gleichen, kornübergreifenden Richtung – der des angelegten Stroms – folgen müsste; hierbei ist jedoch die Tatsache zu beachten, dass sich die Kationen durch das *con-*

finement innerhalb der Defektschichten nicht dreidimensional im Kristall bzw. Korn bewegen können. Die unterschiedlichen Orientierungen der Domänen könnten somit ein Indiz darstellen, dass die Migration zwar global dem Sinterstrom zu folgen versuchte, dies jedoch aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Körner und deren Defektschichten zum beobachteten, heterogenen Erscheinungsbild führte. Auch würde das Auftreten von Elektromigration die Anlagerung von Ni an Korngrenzen erklären, da Studien zur Elektromigration in Polykristallen oftmals eine erhöhte Ionendiffusion entlang der Korngrenzen feststellen konnten [178–180].

Im Gegensatz zur spinodalen Entmischung sind die Bedingungen zum Auftreten von Elektromigration nicht klar definiert. Ein Großteil der Forschung zur Elektromigration beschreibt das Phänomen innerhalb von Metallen, wobei Halbleiter selten und zumeist im Zusammenhang mit Metallkontaktierungen Erwähnung finden. Anselmi-Tamburini zeigte dabei [181], dass geringe Anteile eines Metallkontakts bei Stromdichten über $1 \text{ kA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in den kontaktierten Halbleiter hineindiffundieren können. Ebenso wurde die Bildung intermetallischer Phasen in Sinterkörpern mit unterschiedlicher Zusammensetzung beobachtet [182,183], die durch Elektromigration streifenförmige Anordnungen in Richtung des Stromes annahmen. Cahen *et al.* [164] beschrieben weiterhin, dass sich Dotierelemente innerhalb eines Halbleiters unter Bedingungen verschieben ließen, die denen der Kompaktierung des Ni-Cr-S ähnelten. Die von Anselmi-Tamburini beschriebene Stromdichte wurde während der Kompaktierung nicht erreicht, fiel jedoch in eine vergleichbare Größenordnung und betrug ca. $0,5 \text{ kA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Somit sprechen im Gegensatz zur spinodalen Entmischung einige Bedingungen für das Auftreten von Elektromigration, während die eine Verbindung zur Symptomatik nicht immer vollständig gegeben ist. Andere ternäre Schichtsysteme wie CuCrS_2 zeigten in durchgeführten Studien keine Tendenz zum Entmischen [27], obwohl Struktur und Bedingungen dies zugelassen hätten. Ebenfalls erscheint die gleichmäßige Domänenstruktur des Ni-Cr-S widersprüchlich, da die Domänen innerhalb eines Kornes sehr ähnliche Breiten zeigten, die im Falle eines extrinsisch erzwungenen Prozesses wie Elektromigration durchaus inhomogener hätten ausfallen können.

Weiterführende Experimente könnten prüfen, ob tatsächlich eine Abhängigkeit zwischen dem Sinterstrom und der Bildung von Domänen gegeben ist: So könnte die Matrize nach der Hälfte der Prozesszeit gedreht werden oder anstelle von Gleich- mit Wechselstrom kompaktiert werden. Letzteres ist auf modernen Sinteranlagen möglich, die im Rahmen der durchgeführten Experimente jedoch nicht zur Verfügung standen.

5.2.3 Fazit

Das entmischte Domänen Netzwerk in Ni-Cr-S lässt sich anhand der gewonnenen Erkenntnisse als strukturell dreidimensional kohärent beschreiben. Trotz des signifikanten, stöchiometrischen Unterschieds der Ni- sowie Cr-reichen Domänen verwuchsen diese komplett spannungsfrei und bildeten ein zwar lokal und mikroskopisch entmischtes, makroskopisch jedoch homogenes System. Sowohl Ni- als auch Cr-reiche Domäne erschienen in Phase und d -Werten identisch, obwohl sich insbesondere die Ni-reiche Domäne deutlich abseits der Idealstöchiometrie bewegte. Die Makrostruktur entsprach laut Elektronenbeugung trotz stöchiometrischer Abweichungen der $I2/m$ -Struktur des NiCr_2S_4 , der sich ebenfalls FFTs der einzelnen Domänen zuordnen ließen. *In situ*-Heizen des Domänen Netzwerks zeigte eine Stabilität bis 573 K und führte darüber hinaus zu einer Agglomeration insbesondere der Ni-reichen Domänen, welche durch thermisch aktivierte Ionenmobilität erfolgte. Die $I2/m$ -Phase blieb dabei stabil und war auch bei 748 K ohne signifikante Abweichungen zu beobachten. Sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch der Seebeck-Koeffizient des Systems entsprachen mehr metallischem als halbleitendem Verhalten, während die thermische Leitfähigkeit in erwartbarem Rahmen ausfiel. Weder das Domänen Netzwerk selbst noch die bei erhöhter Temperatur beobachtete Segregation innerhalb der Domänen konnte zu einer signifikanten Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit beitragen, wobei dies in erster Linie der Kohärenz des Systems geschuldet ist. Der Mechanismus der Entmischung und Domänenbildung lässt sich auf zwei Mechanismen eingrenzen; sowohl spinodale Entmischung als auch Elektromigration erscheinen wahrscheinlich, lassen sich jedoch nicht abschließend beweisen oder widerlegen. In ersterem Fall bleiben die komplexen thermodynamischen Bedingungen unklar, während im zweiten eine tatsächliche Abhängigkeit von Sinterstrom und Domänen ausrichtung bewiesen werden müsste, wozu weitere Experimente nötig sind.

5.3 Zwillingsstrukturen

Während der TEM-Untersuchungen des Domänennetzwerks fiel auf, dass beide Proben des entmischten Ni-Cr-S-Materials starke Zwillingsphänomene zeigten. Diese werden im folgenden Unterkapitel anhand von Fallbeispielen gezeigt und analysiert, ebenso wird eine kurze Einführung in die verschiedenen Haupttypen von Zwillingen gegeben sowie der Versuch einer Einordnung in diese unternommen.

Zwillingsstrukturen zeigen sowohl im HRTEM als auch der Elektronenbeugung charakteristische Merkmale; so lässt sich in ersterem häufig eine Konstellation erkennen, wie sie in Abbildung 17a zu sehen ist: Von einer zentral angeordneten Inversionsebene verlaufen die Reihen einander exakt spiegelsymmetrisch entgegengesetzt. Die resultierenden Muster der Elektronenbeugung lassen sich dabei nicht direkt einer Zonenachse der Ursprungsstruktur zuordnen und ergeben sich erst aus der Überlagerung zweier, zueinander invertierter Muster. Die Art und Weise dieser Überlagerung kann Aufschluss über die Klasse der Zwillingsstruktur geben, wobei zwischen drei grundsätzlichen Typen unterschieden wird:

Meroedrische Zwillinge zeigen in Summe eine vollständige Überlagerung sämtlicher Reflexe. Diese sind bis in hohe Ordnungen deckungsgleich und zeigen im Vergleich zu den Einzelbildern beider Partner eine Angleichung der Reflexintensitäten, da jede Intensität des resultierenden Beugungsmusters eine Summe darstellt. Aufgrund ihrer Gesetzmäßigkeit können meroedrische Zwillinge nur in Kristallsystemen mit mehr als einer Lauegruppe auftreten, weshalb sie nur im Kubischen, Hexagonalen, Tetragonalen und Trigonalen zu finden sind [184,185].

Bei pseudo-meroedrischen Zwillingen ist die Symmetrie der Einheitszelle höher als die ihres Kristallsystems, weshalb der Zwilling nach außen als eine höhersymmetrische Klasse erscheint. Dies trifft z. B. auf ein monoklines System mit $\beta \simeq 90^\circ$ zu; bei Einhaltung des Idealwinkels wäre eine *pseudo*-orthorhombische Struktur mit exakt überlagernden Reflexen erkennbar, während bei Abweichungen von $\beta = 90^\circ$ eine partielle Aufspaltung von Reflexen zu beobachten wäre [184–187].

Nicht-meroedrische Zwillinge zeigen einen willkürlichen Aufbau und folgen keiner klar definierten Gesetzmäßigkeit. So können sämtliche Arten von Reflexüberlagerungen auftreten und im selben Zwilling koexistieren, die von einer vollständigen Deckung bis hin zu einer klaren Trennung beider Teilreflexe reichen [184,185].

Mathematisch lässt sich das Verhältnis der beiden Zwillingspartner zueinander über eine Zwillingsmatrix P beschreiben, die die Translation einer Ebene des ersten Partners $(h,k,l)_1$ in die Ebene $(h,k,l)_2$ des zweiten Partners beschreibt [184,188,189]:

$$(h, k, l)_1 = (h, k, l)_2 P = (h, k, l)_2 \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 P_{11} & k_2 P_{12} & l_2 P_{13} \\ h_2 P_{21} & k_2 P_{22} & l_2 P_{23} \\ h_2 P_{31} & k_2 P_{32} & l_2 P_{33} \end{pmatrix} \quad (19)$$

Für die im Ni-Cr-S-System beobachteten Zwillinge erfolgte die Lösung des Zwillingsgesetzes über grafische Strukturmodelle im Realraum. Diese wurden zur Vereinfachung in Blickrichtung c aufgestellt, zu der beide Zwillingsgrenzen $[310]^*$ und $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ orthogonal verlaufen. In den folgenden Abbildungen 24 und 25 sind Beispiele für Zwillingstrukturen gezeigt, wie sie während der Untersuchungen des entmischten Ni-Cr-S-Systems beobachtet und über Elektronenbeugung abgebildet wurden. Abbildung 24 zeigt dabei eine Verzwillingung der Zonenachsen $[\bar{1}31]$ und $[1\bar{3}\bar{1}]$, bei der sich die Reflexe der $[310]^*$ -Richtung mit identischen und jene der $[\bar{1}\bar{1}4]^*$ -Richtung mit invertierten Vorzeichen decken. Im experimentellen Beugungsbild zeigte sich ein äußerst homogenes Verhältnis der Intensitäten, bei dem sich diese allgemein zwischen niedriger und höherer Ordnung deutlich weniger als in den Simulationen unterschieden – dies ist jedoch, bis zu einem gewissen Grad, der erhöhten Dicke der Probe geschuldet, an der das Beugungsbild aufgenommen wurde. Die konstruierte Simulation des Zwillings rechts in der Abbildung zeigt zudem, dass die Reflexe in $[\bar{1}\bar{1}4]^*$ - bzw. $[1\bar{1}4]^*$ -Richtung bereits in der ersten Ordnung nicht deckungsgleich ausfielen; der Effekt verstärkte sich in höheren Ordnungen verstärkt und trat in ähnlicher Form auch in anderen Ebenen auf.

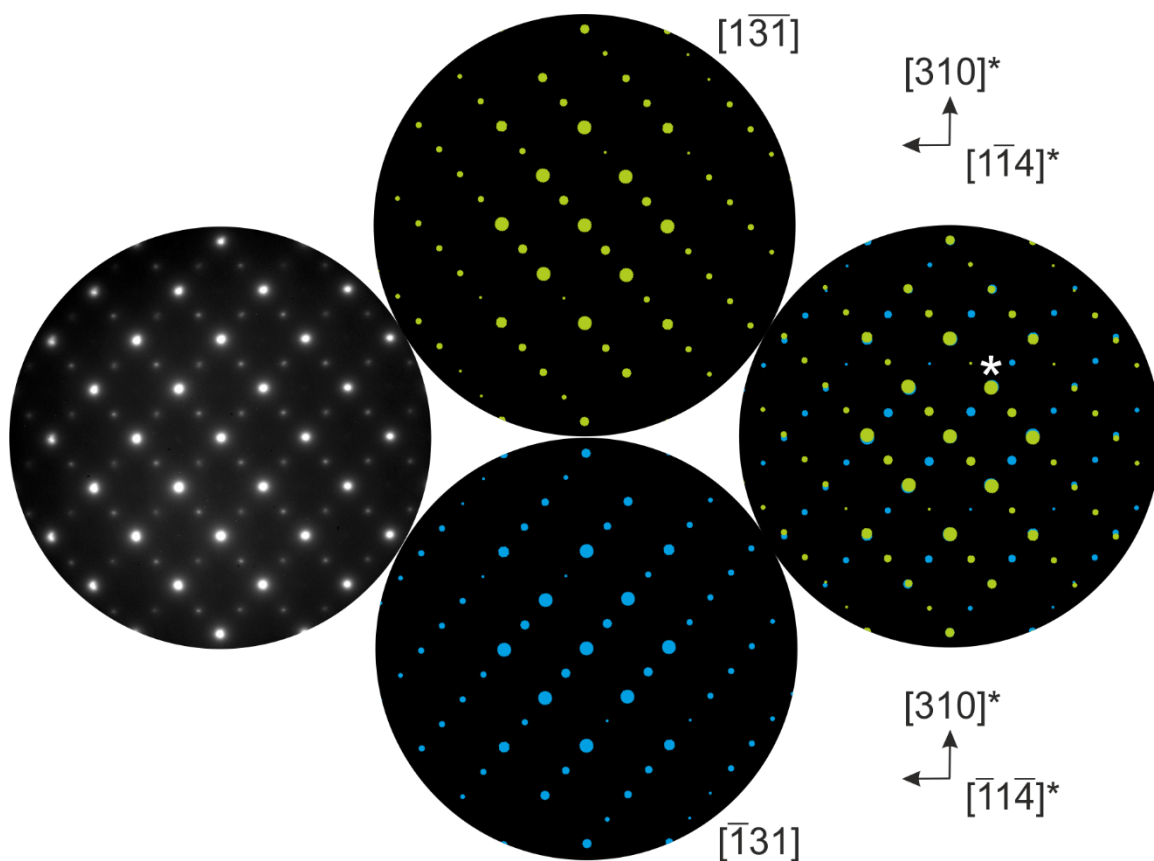


Abbildung 24: Experimentelles Elektronenbeugungsbild einer Zwillingstruktur im Ni-Cr-S-System (links) mit grafischer Strukturlösung anhand von Simulationen eines stöchiometrischen NiCr_2S_4 -Kristalls ^[114,143]. Der beobachtete Zwilling stellt eine Kombination der Zonenachsen $[\bar{1}31]$ und $[1\bar{3}\bar{1}]$ dar, deren Zwillingsgrenze die $[301]^*$ -Richtung bildet. Beide Zonenachsen sind separat in der mittleren Reihe aufgestellt, weisen jedoch bereits die Orientierung des späteren Zwillings auf – aus der Überlagerung beider ergibt sich die rechts gezeigte Simulation des kompletten Zwillings. Die mit einem Stern markierten Ebenen wurden zur Berechnung des zugehörigen Zwillingsgesetzes in Formel 20 verwendet.

Das Zwillingsgesetz der beobachteten Struktur wurde exemplarisch anhand der deckungsgleichen Ebenen $(202)^*$ sowie $(11\bar{2})^*$ gelöst (s. Stern in Abbildung 24, rechts):

$$(2,0,2)_{[\bar{1}31]} = (1,1,\bar{2})_{[1\bar{3}\bar{1}]}P \Rightarrow P = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Abbildung 25 zeigt eine Verzwillingung der Zonenachsen $[\bar{1}\bar{1}1]$ und $[11\bar{1}]$, in der die $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung die Zwillingsgrenze darstellt. Während die erste Struktur in Abbildung 24 mehrere deckungsgleiche Richtungen sowie eine Aufteilung einiger Reflexe in höheren Ordnungen zeigte, trat beides in der zweiten Struktur nicht auf. Lediglich die Zwillingsgrenze erschien identisch, während sich die Reflexfolge der anderen Richtungen stets aus einer Kombination beider Bestandteile ergab. Weiterhin waren im experimentellen Beugungsbild zusätzliche, schwache Reflexintensitäten zu beobachten, die in den simulierten Strukturen nicht vorgesehen sind – diese können ein Artefakt von Doppelbeugungsphänomenen darstellen oder sich aus veränderten Auslöschungsregeln ergeben, die durch die Zwillingsstruktur entstanden sind ^[173].

Das für das zweite System gültige Zwillingsgesetz wurde anhand der deckungsgleichen Ebenen $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})^*$ und $(202)^*$ (s. Stern in Abbildung 25) wie folgt aufgestellt:

$$(\bar{1},\bar{1},\bar{2})_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]} = (2,0,2)_{[11\bar{1}]}P \Rightarrow P = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

Hinsichtlich der Klassifizierung deuten die Merkmale des betrachteten Zwillings auf einen pseudo-meroedrischen Typus hin: Der über Rietveld-Verfeinerungen bestimmte, monokline Winkel $\beta = 91,08^\circ$ erfüllt die gegebene Bedingung ^[187], zudem ist eine hohe Deckungsgleichheit vieler Reflexe ersichtlich, deren leichte Aufspaltung in höheren Ordnungen (vgl. Abbildung 24) innerhalb des Typus' zulässig ist. Gegen eine Einordnung als meroedrisch sprechen das monokline System sowie das Auftreten nicht-überlagernder Reflexe, ebenfalls lässt sich durch die klar erkennbare Ordnung ein nicht-meroedrischer Typus ausschließen. Die Bildung von Zwillingstrukturen steht häufig in Zusammenhang mit der Relaxation von Spannungen ^[190,191], die in diesem Fall durch das rasche Abkühlen des Ni-Cr-S-Phasengemischs nach der Kompaktierung aufgetreten sein können. Weiterhin werden Zwillinge häufig in Fällen beobachtet, in denen eine translationsgleiche Umwandlung eines höher- in ein niedersymmetrisches System auftritt ^[36]. Dies trifft für das Ni-Cr-S-System insofern zu, dass in *in situ*-XRD-Messungen bei Temperaturen ähnlich de-

rer des Sinterprozesses Anteile der NiAs-Typ-Hochtemperaturphase in $P6_3/mmc$ beobachtet wurden. Diese war wiederum in der abgekühlten Probe (initial) nicht nachweisbar, weshalb von einer Umwandlung in die $I2/m$ -Struktur während des Abkühlens ausgegangen werden kann, woraus die Bildung der Zwillingsstrukturen folgte [36].

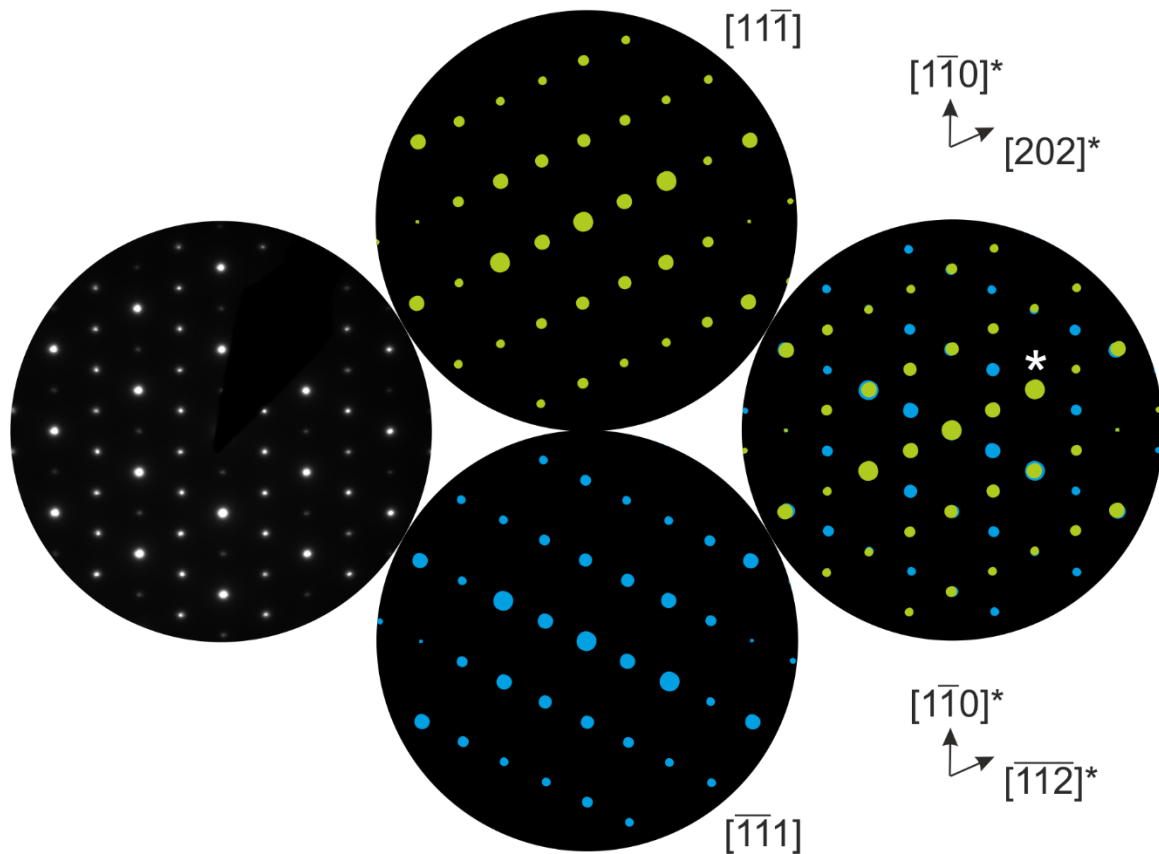


Abbildung 25: Experimentelles Elektronenbeugungsbild einer Zwillingsstruktur im Ni-Cr-S-System (links) mit grafischer Strukturlösung anhand von Simulationen eines stöchiometrischen NiCr_2S_4 -Kristalls [114,143]. Der beobachtete Zwillling stellt eine Kombination der Zonenachsen $[\bar{1}11]$ und $[11\bar{1}]$ dar, deren Zwillingsgrenze die $[1\bar{1}0]^*$ -Richtung bildet. Beide Zonenachsen sind separat in der mittleren Reihe aufgestellt, weisen jedoch bereits die Orientierung des späteren Zwillings auf – aus der Überlagerung beider ergibt sich die rechts gezeigte Simulation des kompletten Zwillings. Die mit einem Stern markierten Ebenen wurden zur Berechnung des zugehörigen Zwillingsgesetzes in Formel 21 verwendet.

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, konnte im Zuge der elektronenstrahlinduzierten Phasenumwandlung des Ni-Cr-S-Systems auch eine Eliminierung bzw. Ausheilung der Zwillingsstrukturen beobachtet werden. Dies lässt sich ebenso wie die Phasenumwandlung auf eine durch ballistischen Energieeintrag erhöhte Mobilität der Ni^{2+} -Kationen zurückführen, in deren Zuge sich das Zwillingsystem umordnete und die Struktur des NiAs-Typs entstand, in dem die Zwillinge nicht auftraten. Eine Verbindung zwischen Domänen Netzwerk und Zwillingsstrukturen kann insgesamt als unwahrscheinlich angesehen werden. So konnten im komplett kohärenten Netzwerk keine Überschneidungen von Domänen- und Zwillingsgrenzen beobachtet werden, die auf einen Zusammenhang hindeuten würden, ebenfalls erschienen die Zwillingsstrukturen oftmals in Bereichen, die über die Größenordnung der Domänen hinausgingen und teilweise mehrere Domänenanteile innerhalb eines Zwillingsystems zeigten [36].

5.4 Effekte von Substitutionen im Kationengitter (Mn, In)

Auch im Falle des ternären Systems Ni-Cr-S bot sich eine Substitution des Kationenanteils an, um deren Einfluss auf die Struktur und thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Dies erschien insbesondere in Hinblick auf die initial hohe, elektrische Leitfähigkeit der Grundverbindung NiCr_2S_4 als aussichtsreich, da diese auch nach einer substitutionsbedingten Verringerung auf hohem Niveau verbleiben würde. Gleichzeitig würde durch die Substitution zusätzliche Unordnung ins Gitter des Systems eingebracht, wodurch sich eine erhöhte Streuung von Phononen und somit eine Reduktion der thermischen Leitfähigkeit erreichen ließe [32–34].

Für die Versuchsreihe wurden dabei Mn/Mn^{2+} sowie In/In^{2+} gewählt: Ersteres gilt aufgrund seines zu Ni/Ni^{2+} ähnlichen Atomradius‘ als strukturell kompatibel, während das deutlich größere In/In^{2+} als strukturell inkompatibel angesehen werden kann. Für Mn werden dabei ein direkter Einbau ins Wirtsgitter und die Bildung von Punktdefekten erwartet, während sich im Falle des In eine Bildung von In-reichen Fremdphasen oder Ausscheidungen zeigen könnte. Beide liefern unterschiedliche Einflüsse auf die Ordnung des Systems, weshalb ein direkter Vergleich von Struktur und thermoelektrischen Eigenschaften vielversprechend erscheint.

Beide Substitutionssysteme wurden gemeinsam mit einem dritten Ansatz der NiCr_2S_4 -Grundverbindung synthetisiert, wobei jeweils ein Pulver unter Abschrecken und eines mit unkontrollierter Abkühlung nach Abschaltung des Ofens fertiggestellt wurde. Die langsam abgekühlten Pulver wurden in Folge unter identischen Bedingungen kompaktiert. Hierdurch lässt sich eine direkte Gegenüberstellung von Struktur und Kenngrößen erreichen, ebenfalls kann die Grundverbindung hinsichtlich des zuvor beobachteten Domänennetzwerks untersucht werden, da die zugehörigen Proben mit abweichenden Edukten und Sinterparametern hergestellt wurden [36].

Nach der Synthese wurden die Produkte zunächst über Röntgenbeugung untersucht, wobei lediglich die Grundverbindung NiCr_2S_4 als phasenrein erschien. Die Mn-Substitution $\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Mn01) zeigte bei langsamem Abkühlen ein Phasengemisch aus NiCr_2S_4 in $I2/m$ sowie MnCr_2S_4 , welches in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ kristallisierte. Durch Abschrecken konnte die Probe in der reinen, monoklinen Ursprungsphase eingefroren werden; eine Entmischung erfolgte nicht. Im Falle von $\text{In}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (In01) konnte sowohl beim langsamen Abkühlen als auch nach Abschrecken ein Phasengemisch beobachtet werden. So führte das langsame Abkühlen zu monoklinem NiCr_2S_4 in Kombination mit einer kubischen $(\text{Ni},\text{In},\text{Cr})_3\text{S}_4$ -Phase in $Fd\bar{3}m$ sowie einer Defektspinellphase $(\text{Ni},\text{In},\text{Cr})_{3-x}\text{S}_4$ in $F\bar{4}3m$ -Struktur. Durch Abschrecken nach der Synthese konnte das Auftreten der Defektspinellphase unterbunden werden, ein Gemisch der vorherigen beiden war jedoch nach wie vor vorhanden.

Für die anschließende FAST-Kompaktierung wurden in allen drei Fällen jeweils die langsam abgekühlten Syntheseprodukte verwendet. Hierbei zeigte sich, dass im Wesentlichen die Zustände der abgeschreckten Produkte erreicht wurden; NiCr_2S_4 sowie Mn01 konnten

nach der Kompaktierung im XRD als phasenrein bestätigt werden, während bei In01 das Phasengemisch ohne Defektspinell vorlag. Die in Kapitel 5.2.1 und ^[36] beobachtete Homogenisierung des Phasengemischs durch die Kompaktierung konnte somit lediglich die Bildung der MnCr₂S₄-Fremdphase unterbinden, wobei die In-reiche Fremdphase aufgrund der starken Inkompatibilität mit der Wirtsstruktur stabil blieb.

Neben der makroskopischen Struktur wurden alle Systeme sowohl vor als auch nach der Kompaktierung im TEM untersucht, wobei in ersterem Fall eine Pulver- und nach der Kompaktierung eine konventionell präparierte Probe in Draufsicht untersucht wurden. Tabelle 8 zeigt dabei zunächst eine Gegenüberstellung der Zusammensetzungen von Pulver und Pressling, die über EDX ermittelt wurden.

Tabelle 8: Zusammensetzungsvergleich der substituierten Ni-Cr-S-Systeme vor (Pulver) sowie nach der Kompaktierung (Pressling). Die Daten wurden über TEM-EDX in Form von EDX-Maps aufgenommen und die gegebenen Werte jeweils über die Gesamtergebnisse dreier Experimente gemittelt; die Zahl in Klammern gibt die Varianz als Abweichung der letzten Stelle an. M_{sub}^ bezeichnet das jeweils substituierende Fremdmetall, es gilt $M_{sub}^* = (Mn, In)$. Zum Vergleich ist weiterhin die Zusammensetzung eines Untersuchten Presslings der Domänen-Netzwerk-Studie in Kapitel 5.2.1 und ^[36] angegeben.*

Verbindung	Pulver [at%]				Pressling [at%]			
	M_{sub}^*	Ni	Cr	S	M_{sub}^*	Ni	Cr	S
NiCr ₂ S ₄ ^[36]	-	-	-	-	-	19	22	59
NiCr ₂ S ₄	-	14(2)	32(2)	54(4)	-	14(1)	28(1)	58(2)
Mn _{0.1} Ni _{0.9} Cr ₂ S ₄ (Mn01)	2(1)	12(1)	30(1)	56(2)	2(1)	17(2)	27(1)	54(3)
In _{0.1} Ni _{0.9} Cr ₂ S ₄ (In01)	3(2)	10(1)	28(2)	59(2)	3(3)	13(2)	29(4)	55(5)

In Hinblick auf die Zielstöchiometrie von 14:29:57 at% für Ni-Cr-S bzw. 1:13:29:57 at% für die substituierten Systeme zeigt sich im Falle der Pulver ein leichter Überschuss an Cr, der mit einem Defizit an S einhergeht; die Abweichung liegt dabei jedoch noch im Rahmen des Messfehlers und trat weiterhin in In01 nicht auf. Auffällig für die substituierten Systeme ist ein genereller Überschuss des Substitutionsmetalls. Im Falle von In01 ist dabei anzumerken, dass das In nicht im Volumen, sondern vereinzelt in stark In-haltigen Partikeln auftrat (vgl. Anhang VII, Abbildung 38); die Varianz fällt daher hoch aus und das Ergebnis kann lediglich als bedingt repräsentativ für das gesamte System angesehen werden. Sowohl Mn01 als auch das Grundsystem fielen stöchiometrisch insgesamt homogen aus. Nach der Kompaktierung entsprachen sowohl NiCr₂S₄ als auch Mn01 im Wesentlichen der Zielzusammensetzung, wobei sich in Mn01 ein leichtes S-Defizit zugunsten eines höheren Ni-Gehalts beobachten ließ. Dies war ebenfalls in In01 zu sehen, hier fiel der In-Gehalt erneut erhöht aus, wobei sich zusätzlich größere Schwankungen der Cr- sowie S-Gehalte erkennen ließen.

Insgesamt fiel die Stöchiometrie aller hergestellten Proben als gut mit der Zielzusammensetzung vergleichbar aus, insbesondere im Vergleich zur Vorstudie ^[36], in denen sich ein deutliches Chromdefizit zeigte. Die Abweichungen im Cr-, Ni- und S-Gehalt bewegen sich insgesamt im Rahmen des Messfehlers und lassen sich im Falle des erhöhten In-Gehalts auf eine statistische Überrepräsentation durch die lokalisierten Partikel zurückführen.

Weiterhin fallen die Unterschiede zwischen Pulver und Pressling gering aus; lediglich das Ni- und Cr-Verhältnis in MnO₁ zeigt größere Abweichungen. Hierbei könnten während der Pulveruntersuchungen präferentiell Partikel der MnCr₂S₄-Fremdphase beobachtet worden sein, die allerdings nach der Kompaktierung nicht mehr auftraten, wodurch die Zielstöchiometrie erreicht werden konnte. Die im folgenden Abschnitt gezeigten Entmischungen erschienen analog zu jenen der Vorstudie in Kapitel 5.2.1 und waren in der Stöchiometrie lediglich lokal, jedoch nicht makroskopisch beobachtbar. Detaillierte Abbildungen der Elementverteilung sowie ein Vergleich vor und nach der Kompaktierung sind zusätzlich in Anhang VII zu finden.

Aus den STEM-HAADF und STEM-EDX-Untersuchungen geht zunächst hervor, dass keine der Verbindungen vor der Kompaktierung eine sichtbare Form der Entmischung zeigte (vgl. Anhang VII). Die Pulver von NiCr₂S₄ und MnO₁ wirkten homogen, während sich in InO₁ vereinzelte, lokale Ablagerungen In-reicher Partikel zeigten, während der Substituent im Bulk-Material nur in Spuren nachweisbar war. Die Ergebnisse entsprechen insgesamt den Erwartungen; so hatte das domänenbildende NiCr₂S₄ vor der Kompaktierung ebenfalls keine Entmischung gezeigt ^[36]; das Auftreten In-reicher Partikel in InO₁ liegt hingegen nahe, da In durch seine Inkompatibilität nicht ins Bulk-Material integriert werden kann.

Nach der Kompaktierung zeigten sowohl die Grundverbindung als auch MnO₁ Entmischungsstrukturen, die sich durch starke Unterschiede im Z-Kontrast äußerten. Form und Größe der Entmischungen unterschieden sich dabei sowohl zwischen den Verbindungen als auch im Vergleich zur Domänenstruktur in Kapitel 5.2.1; so zeigte die Grundverbindung feine Linien mit hellem Z-Kontrast und zufälliger Anordnung, während sich die Entmischung in MnO₁ in Form von agglomerierten Plättchen äußerte.

Abbildung 26 zeigt hierzu die Entmischung der Grundverbindung NiCr₂S₄. In Bildabschnitt a sind die hell im Z-Kontrast erscheinenden Streifen gut zu erkennen, die in Breiten von ca. 30-40 nm auftraten und keiner erkennbaren Orientierung folgten. Auf höheren Längenskalen formten die Streifen Agglomerate, die sich mit relativ klar definierten Grenzen (Abbildung 26a, Linien) von Bereichen mit dunklem Z-Kontrast abgrenzten, die keine Entmischung zeigten. Beobachtungen an einer Korngrenze in Abschnitt b deuteten darauf hin, dass diese ebenfalls in hellem Z-Kontrast erschien und den Verlauf der Streifen unterbrach; Ähnliches wurde ebenfalls im entmischten NiCr₂S₄-Domänensystem in Abbildung 23 beobachtet. Dort folgten die Domänen- bzw. Entmischungsstreifen allerdings einer makroskopischen, kornspezifischen Orientierung ^[36], die in diesem Fall nicht zu beobachten war.

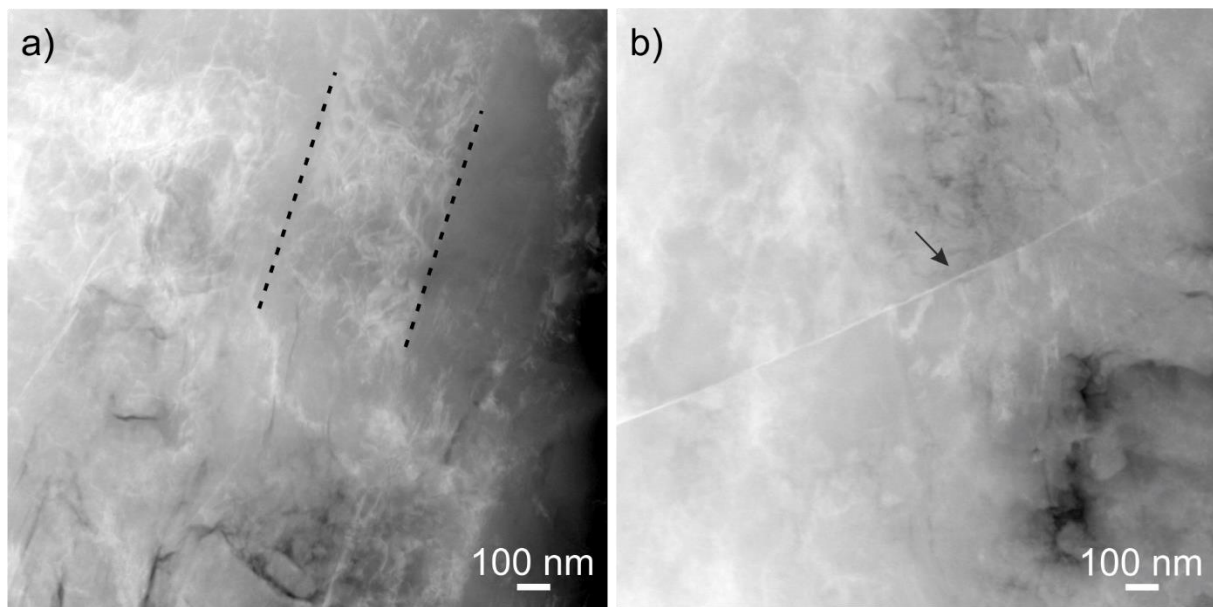


Abbildung 26: STEM-HAADF-Abbildung von kompaktiertem und konventionell präpariertem NiCr_2S_4 . In a) sind nanoskopische Streifen mit hellem Z-Kontrast zu erkennen, die in bandförmigen Bereichen agglomerieren (vgl. Linien) und mit unstrukturierten Bereichen mit dunklem Z-Kontrast alternieren. Die Korngrenze in b) erscheint hell im Z-Kontrast, welcher analog im Domänennetzwerk des Ni-Cr-S-Systems in Kapitel 5.2.1 beobachtet wurde, und unterbricht den Verlauf der in a) zu sehenden Streifenmuster (Pfeil).

Eine in In01 beobachtete Korngrenze fiel im Kontrast deutlich schwächer aus (vgl. Abbildung 27b), weshalb die Vermutung naheliegt, dass sich die entmischte Struktur wie zuvor an den Korngrenzen anreicherte. Durch die feine und diffuse Natur der Entmischung ließ sich diese in keinem der verwendeten Mikroskope hinreichend in EDX-Maps abbilden; in Punktmessungen (s. Tabelle 9) konnten jedoch Abweichungen von jeweils 5 at% im Ni-respektive Cr-Gehalt ermittelt werden. Dabei zeigen die im Vergleich Ni-reichen Domänen mit hellem Z-Kontrast in etwa die stöchiometrische Zusammensetzung, während die Cr-reichen Domänen mit dunklem Z-Kontrast ca. 4 at% unterhalb der Ni- und 1-2 at% oberhalb der Cr-Stöchiometrie liegen.

Tabelle 9: STEM-EDX-Ergebnisse der Entmischungen in NiCr_2S_4 und Mn01. Als „hell“ bezeichnete Messwerte wurden von Bereichen mit hellem Z-Kontrast im STEM-HAADF aufgenommen; für die Bezeichnung „dunkel“ gilt entsprechend das Gegenteil. Die gegebenen Werte wurden jeweils über mehrere Messpunkte gemittelt; die Klammer gibt dabei die Varianz als Abweichung von der letzten Stelle an.

Verbindung	Element [at%]			
	Mn	Ni	Cr	S
NiCr_2S_4 , hell	-	15(2)	26(4)	59(3)
NiCr_2S_4 , dunkel	-	10(1)	29(3)	61(3)
$\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Mn01), hell	0(1)	35(7)	14(4)	51(4)
$\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Mn01), dunkel	0(1)	14(2)	28(2)	58(2)

Im Falle der Substitutionen Mn01 und In01 zeigte sich, wie in Abbildung 27 zu sehen, ein sehr unterschiedliches Bild. Während das Entmischungsphänomen des in Bildabschnitt a gezeigten Mn01 um einiges prägnanter als in der Grundverbindung ausfiel, erschien In01 in Abschnitt b nahezu durchgängig homogen. Die im Pulver gelegentlich beobachteten, In-reichen Partikel konnten weder in Form von Domänen noch als Ausscheidung nachgewiesen werden, ebenso zeigte das Bulk-Material keine Anzeichen von Entmischung. Die in der Bildmitte von Abschnitt b zu erkennende Korngrenze zeigt zudem keinen erhöhten Z-Kontrast wie jene, die in der Grundverbindung beobachtet wurde (vgl. Abbildung 26b). Jenseits der Korngrenze lässt sich eine leichte Struktur mit schwach ausgeprägtem Z-Kontrast erkennen, diese lässt sich jedoch auf das dünne Material und Artefakte der Probenpräparation zurückführen; EDX-Punktmessungen konnten keine signifikanten Abweichungen der Stöchiometrie innerhalb des Materials nachweisen.

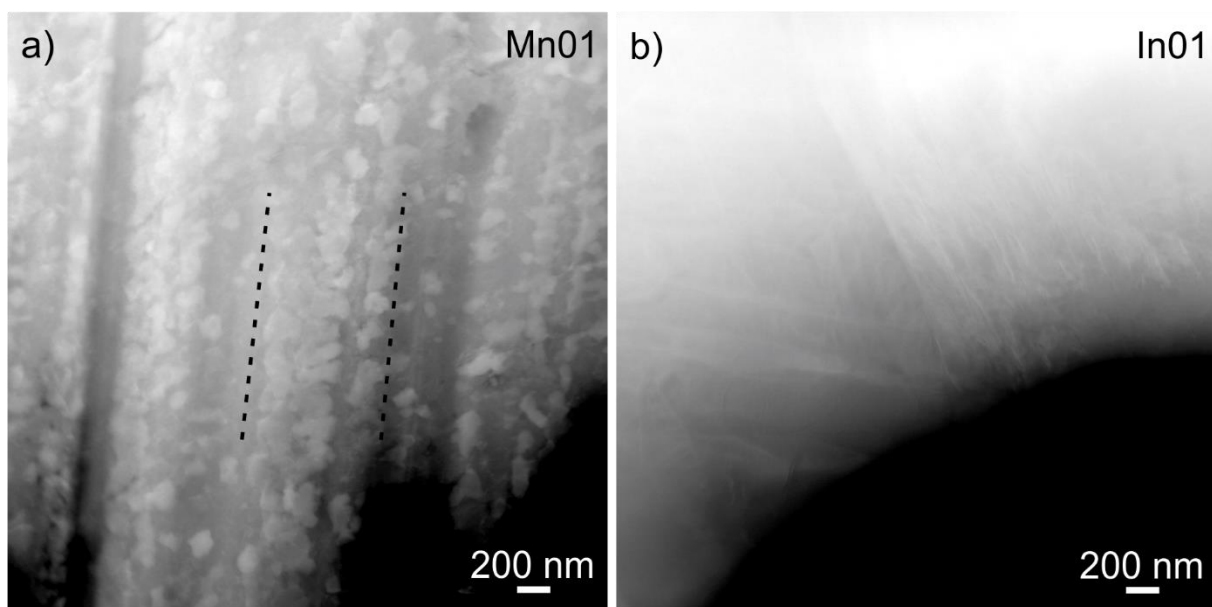


Abbildung 27: STEM-HAADF-Aufnahmen von a) Mn01 sowie b) In01 nach der Kompaktierung und konventionellen Präparation. Mn01 zeigt eine deutliche Entmischung, in der Agglomerate von Plättchen mit hellem Z-Kontrast in Band-ähnlichen Formen auftreten (Markierungen). In01 zeigte keine chemische Entmischung oder Anlagerungen an der gezeigten Korngrenze.

Die Entmischung in Mn01 zeigte sich, in deutlichem Unterschied zu NiCr_2S_4 , in Form von Plättchen-ähnlichen Strukturen mit hellem Z-Kontrast. Diese erschienen mit einer deutlicheren Abgrenzung vom umliegenden Material und bildeten Durchmesser von bis zu 200 nm. Ebenso wie die Entmischungen der Grundverbindung zeigten die Plättchen des Mn01 die Tendenz zur Agglomeration und formten konzentrierte Bereiche in Streifenform (vgl. Abbildung 26a, Markierungen), die angrenzenden Streifen mit tendenziell dunklem Z-Kontrast waren jedoch ebenfalls von vereinzelten, hellen Plättchen durchsetzt und erschienen in sich weniger homogen als jede des NiCr_2S_4 .

Durch die stärkere Abgrenzung zum Bulkmaterial ließ sich die entmischte Struktur des Mn01 in EDX-Elementverteilungen abbilden und untersuchen. Abbildung 28 zeigt hierzu die exemplarische Nahaufnahme eines im Z-Kontrast mehrheitlich dunklen Streifens, der vereinzelte Plättchen der helleren Entmischung beinhaltet.

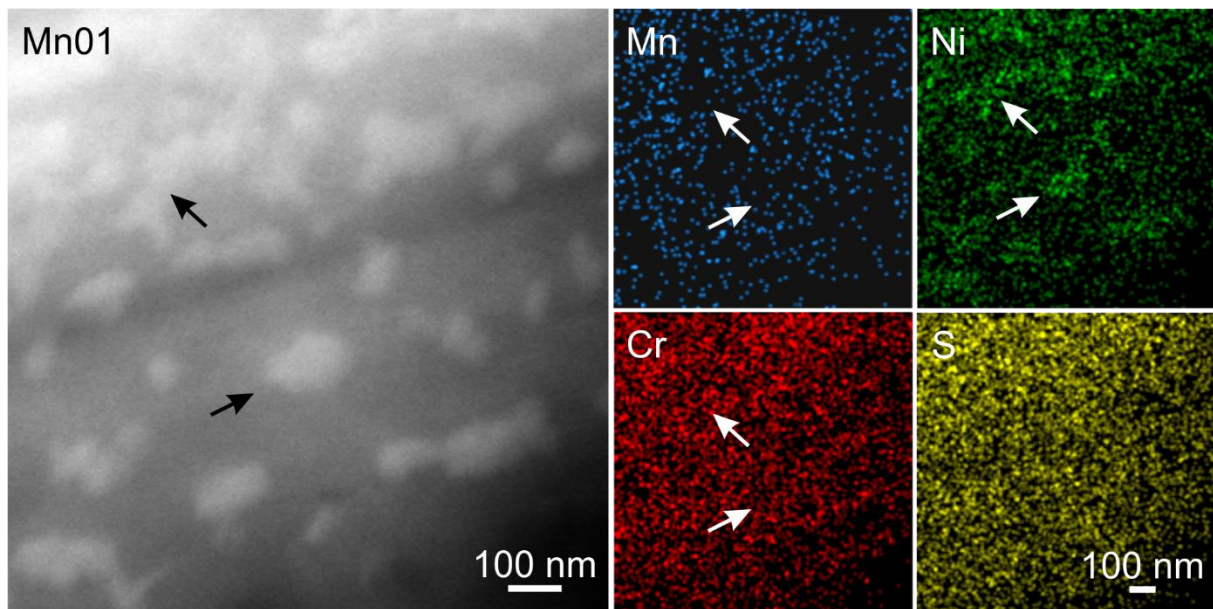


Abbildung 28: STEM-HAADF Abbildung eines entmischten Bereichs in Mn01 (links) mit EDX-Elementverteilungen der Elemente Mn, Ni, Cr und S (rechts). Die mit Pfeilen hervorgehobenen Partikel mit hellem Z-Kontrast wiesen jeweils einen erhöhten Ni-Gehalt auf, der mit einem Defizit an Cr einherging, der Mn-Gehalt erscheint ebenfalls deutlich reduziert.

Bei der Betrachtung der Elementverteilungen ist zunächst zu erkennen, dass der S-Gehalt homogen verteilt ist und sich analog zum Domänennetzwerk der vorhergehenden Experimente verhält. Ebenso ist eine deutliche Segregation des Ni-Anteils zu erkennen (s. Pfeile in Abbildung 28, rechts); die markierten Bereiche mit hellem Kontrast bzw. hohem Ni-Anteil zeigen jedoch lediglich minimal reduzierte Intensitäten der Cr-Verteilung. Dies ist insofern verwunderlich, dass die in Tabelle 9 angeführten Daten der Punktmessungen, auch wenn diese an anderer Stelle aufgenommen wurden, eine weitaus stärkere Entmischung zeigen. Das Verhältnis der Cr- und Ni-reichen Bereiche entsprach dort mit einem Verhältnis von 15:30 at% dem des Domänennetzwerks und hätte in den hier gezeigten Verteilungen somit deutlicher ausfallen müssen. Im Falle des Mn zeigte sich, dass dieses in den Ni-reichen Plättchen nahezu vollständig fehlte; die in Abbildung 28, rechts markierten Bereiche zeigen deutlich reduzierte Intensitäten der Elementverteilung. Diese waren in den EDX-Punktmessungen der Entmischung (vgl. Tabelle 9) nicht zu erkennen, wobei der Mn-Gehalt dort in beiden Bereichen (Cr- bzw. Ni-reich) ungewöhnlich niedrig ausfiel und sich deutlich im Bereich der Messunsicherheit bewegte.

Unter Berücksichtigung einer homogenen Verteilung des Mn vor der Kompaktierung sowie der Phasenreinheit des kompaktierten Materials lässt sich die Vermutung aufstellen, dass das Mn während des Sinterprozesses keine eigene Phase bildete (kubisches MnCr_2S_4 war lediglich in abgeschreckten Syntheseprodukten beobachtet worden) und stattdessen in geringen Konzentrationen die Ni-Positionen der NiCr_2S_4 -Phase substituierte. Dies konnte offenbar nur in einem Stöchiometrie-nahen System erfolgen, da Mn nach der Kompaktierung lediglich in den Cr-reichen Bereichen nachgewiesen werden konnte, die im Wesentlichen der Idealzusammensetzung entsprachen. Eine Integration in die Ni-reichen

Plättchen fand nicht statt, sodass der Substituent in Folge aus diesen Bereichen verdrängt wurde.

Neben dem Einfluss der Substitution auf die Mikrostruktur des NiCr_2S_4 konnten ebenfalls Auswirkungen auf die thermoelektrischen Eigenschaften beobachtet werden, die in Tabelle 10 gezeigt sind. Messungen der thermischen Leitfähigkeit standen zum Zeitpunkt des Verfassens noch aus, weshalb diese im Folgenden nicht angeführt ist.

Tabelle 10: Thermoelektrische Kenngrößen der NiCr_2S_4 -Substitutionsreihe; der zum Vergleich die Kennwerte des eigenen Domänennetzwerk-Materials ^[36] sowie externer Studien ^[103] gegenübergestellt sind. Negative Vorzeichen der Seebeck-Koeffizienten weisen auf n-leitendes Verhalten der Verbindungen hin.

Verbindung	σ [S·cm ⁻¹]	S [μV·K ⁻¹]	PF [μW·K ⁻² ·cm ⁻¹]	Dichte [g·cm ⁻³]
NiCr_2S_4 ^[103]	608,00	-172,00	1,80	4,27
NiCr_2S_4 , Netzwerk ^[36]	2080,00	-15,40	0,49	4,58
NiCr_2S_4 (Ni)	504,29	-55,26	1,54	4,35
$\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (Mn01)	382,04	-60,64	1,40	4,28
$\text{In}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (In01)	264,37	-65,25	1,13	4,29

Die elektrische Leitfähigkeit erschien im Vergleich zu der des Domänennetzwerks deutlich reduziert, bewegte sich beim neusynthetisierten NiCr_2S_4 jedoch im Bereich der Ergebnisse anderer Studien ^[103]. Die Substitution führte in beiden Fällen zu einer Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit, welche sich durch die erhöhte Unordnung des Systems und geringeren Leitfähigkeiten der Substituenten erklären lässt. Die im Verhältnis deutlichere Reduzierung bei In01 beruht zudem auf der im XRD beobachteten Bildung von Fremdphasen, die durch die Kompaktierung nicht eliminiert werden konnten. Im Falle der Seebeck-Koeffizienten konnte in allen Fällen eine Verbesserung gegenüber dem Domänensystem erreicht werden; die Koeffizienten verhielten sich dabei erwartungsgemäß entgegen der elektrischen Leitfähigkeit, weshalb der (im Betrag) höchste für In01 ermittelt werden konnte. Obwohl die Seebeck-Koeffizienten gegenüber dem Domänennetzwerk durchaus verbessert werden konnten, blieben sie weiterhin deutlich hinter den Ergebnissen anderer Studien zurück ^[103]. Insgesamt konnte jedoch in allen Verbindungen eine Steigerung des Leistungsfaktors erreicht werden, die im Vergleich zum Domänennetzwerk verdoppelt (In01) bis verdreifacht (Grundverbindung) werden konnte.

Neusynthese und Substitution des Ni-Cr-S-Systems konnten zeigen, dass die zuvor beobachtete und durch die FAST-Kompaktierung hervorgerufene Entmischung auch in einem stöchiometrisch korrekten System auftrat und durch Substituenten beeinflusst wurde. Vor der Kompaktierung zeigten sämtliche Verbindungen Anteile von Fremdphasen; ebenfalls waren im In-System einzelne, In-reiche Fremdpartikel zu beobachten. Durch die Kompaktierung konnten die Fremdphasenanteile in NiCr_2S_4 und Mn01 bereinigt werden, während in In01 weiterhin ein Phasengemisch auftrat. Die Grundverbindung NiCr_2S_4 zeigte im STEM-HAADF eine entmischte Struktur, die zwar weiterhin erkennbar, im Vergleich jedoch schwächer und feiner als in den vorherigen Experimenten auftrat. Die Zugabe von Mn führte zu einer deutlichen Steigerung der Entmischung sowie einer anderen

Form der Ni-reichen Strukturen, die stärker von der Cr-reichen Umgebung segregierten und im Gegensatz zu dieser keine Spuren des Substituenten enthielten. Das In-System zeigte indes keine Entmischung und nach der Kompaktierung eine weitgehend homogene Struktur, in der sich jedoch innerhalb der Untersuchungen keine Spuren des Substituenten mehr nachweisen ließen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mikro- und Nanostruktur eines thermoelektrischen Materials üben großen Einfluss auf dessen Eigenschaften aus. Durch umfassende Untersuchungen kann die Natur dieser Einflüsse bestimmt und verstanden werden, wobei sich sowohl Rückschlüsse auf die initiale Effizienz des Materials ziehen lassen als auch Potenziale für mögliche Optimierungen erkannt werden können. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Strukturanalysen über verschiedene Methoden der Elektronenmikroskopie konnten dabei wertvolle Erkenntnisse über die untersuchten Chromchalkogenide liefern. So konnten zuvor wenig untersuchte Phasen, deren Umwandlungen sowie Elektronenbeugungsphänomene der Verbindungen studiert werden, ebenso wie sich Zusammenhänge zwischen einer chemischen Entmischung oder der Substitution von Anionen und Kationen mit den thermoelektrischen Eigenschaften herstellen ließen.

Zunächst konnte die Entwicklung und Etablierung eines Kompaktierungsprozesses der FAST-Methode mit REM-Untersuchungen begleitet werden. Da in Vorstudien oftmals signifikante Verluste des Schwefelgehalts während der Kompaktierung beobachtet und nachgewiesen wurden, fand eine Optimierung des Prozesses auf eine schnelle Heizrate und einen kurzen Verbleib auf der Zieltemperatur statt. Die Pressdrücke der anfänglich verwendeten Graphitwerkzeuge erwiesen sich mit maximal 71 MPa als zu niedrig, weshalb die resultierenden Presslinge mechanisch instabil, porös und unzureichend verdichtet ausfielen. Der Umstieg auf TZM-Werkzeuge und Drücke bis 395 MPa führte bereits bei niedrigen Temperaturen zu dichten Presslingen und erlaubte somit im Vergleich zu vorherigen Methoden eine zusätzliche Reduktion der Maximaltemperatur, wodurch Cr_2S_3 unter Phasenerhalt und mit minimalem Schwefelverlust hergestellt werden konnte. Hochdichte Proben erlaubten die ausführliche Messung der thermoelektrischen Eigenschaften des produzierten Cr_2S_3 , welches allgemein eine niedrige, thermische Leitfähigkeit sowie einen hohen Seebeck-Koeffizienten aufwies. Die niedrige elektrische Leitfähigkeit führte jedoch insgesamt zu einem niedrigen Leistungsfaktor und ließ Raum für Optimierungen. Die Kompaktierungsmethode ließ sich mit leichten Anpassungen auf Cr_3S_4 sowie NiCr_2S_4 ausweiten; die Stabilität der Presslinge erlaubte weiterhin die Etablierung einer verlässlichen Methode zur konventionellen TEM-Präparation.

In HRTEM- und Elektronenbeugungsexperimenten ließen sich erstmals Sinterkörper des Cr_2S_3 in der Gleichgewichtsphase $R\bar{3}$ untersuchen; diese war zuvor oftmals während der Kompaktierung in den $P\bar{3}1c$ -Polytypen umgewandelt worden. Die Umwandlung zeigte sich nun jedoch während der Bestrahlung mit Elektronen. Deren ballistischer Energieeintrag führte zur Mobilität von Cr^{2+} -Kationen in den Defektschichten des Materials, wodurch ein Ordnung-zu-Unordnung-Übergang stattfand und sich die Phasenumwandlung vollzog. Beide Phasen konnten koexistierend im selben Material beobachtet werden, ebenfalls konnte das Auftreten von diffuser Streuung nach der Umwandlung nachgewiesen werden. Diese entsteht im Zuge der Phasenumwandlung und deutet auf Bereiche der Verbindung hin, in denen keine vollständige Unordnung der Defektschicht-Kationen stattfand, sondern eine Teilordnung kurzer Reichweite zurückblieb.

Die Substitution eines Chrom-Anteils durch strukturell kompatibles V, semikompatibles Ti sowie inkompatibles Sn führte zu inkonsistenten und oftmals unerwarteten Ergebnissen: So konnten sowohl V als auch Ti direkt im Material der Presslinge nachgewiesen werden, wobei lediglich die V-substituierten Proben annähernd der Zielstöchiometrie entsprachen. Im Falle der Ti-Substitution lag ein deutliches Defizit des Elements vor, während für beide Sn-substituierten Materialien in EDX und XPS lediglich Spuren des Sn nachgewiesen werden konnten. Trotz dieser Tatsache zeigten die Presslinge deutliche Steigerungen der elektrischen Leitfähigkeiten bei gleichzeitig minimaler Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten; die Natur dieser Ergebnisse wurde auf das Auftreten von Cr-Ausscheidungen im Material zurückgeführt. Die V-substituierten Proben zeigten allgemein keine Verbesserungen, während bei den Ti-Substitutionen leichte Verbesserungen der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten waren, die Seebeck-Koeffizienten jedoch variierten. Ebenfalls durchgeführte Substitutionen des Anionengitters durch Se lieferten keine signifikant neuen Erkenntnisse, fanden jedoch lediglich in kleinem Rahmen statt.

Für das ternäre Chromsulfid NiCr_2S_4 konnten beide möglichen Polytypen eingehend untersucht sowie ein theoretisches Modell der Umwandlung aufgestellt werden, die erneut im Elektronenstrahl auftrat. Der Mechanismus ließ sich wie bereits beim Cr_2S_3 auf die ballistisch induzierte Mobilität von Defektschicht-Kationen, in diesem Falle Ni^{2+} zurückführen. Diese besetzten während der Umwandlung zuvor unbesetzte Oktaederplätze, woraus ein ungeordnetes System des NiAs-Typs entstand. Die $I2/m$ -Gleichgewichtsphase konnte sowohl bis 723 K als auch bei 95 K beobachtet werden, wandelte sich jedoch in beiden Fällen nach wenigen Sekunden im Elektronenstrahl um. Diffuse Streuung und die damit zusammenhängenden Teilordnungsphänomene ließen sich erneut beobachten.

Im STEM zeigte ein aus inhomogenen Komponenten hergestelltes Ni-Cr-S-System eine ausgeprägte Domänenstruktur, bei der sich Ni- und Cr-reiche Domänen mit ca. 15 at% Unterschied im Metallgehalt abwechselten, während der S-Gehalt homogen blieb. Untersuchungen vor und nach der Kompaktierung ergaben, dass diese zu einer Homogenisierung des Gemisches hin zu einer Einzelphase geführt hatte. Über HRSTEM konnte eine kohärente Verwachsung des Domänensystems bewiesen werden, weiterhin zeigten beide Domänen trotz signifikanter Unterschiede im Metallgehalt identische Muster in der Elektronenbeugung. *In situ*-Heizen des Materials führte zu einer Verschmelzung und Vergrößerung insbesondere der Ni-reichen Domänen; die Kristallstruktur blieb jedoch unverändert. Als Gründe für die Bildung der Domänen kommen sowohl Elektromigration während der Kompaktierung als auch spinodale Entmischung in Betracht, wobei die Inhomogenität des Ausgangsmaterials einen weiteren, möglichen Einflussfaktor darstellt.

Eine stöchiometrische Neusynthese von NiCr_2S_4 sowie Substitutionen mit Mn und In zeigten, dass die Entmischung in NiCr_2S_4 der korrekten Zusammensetzung ebenfalls auftrat und sich in der Mn-Substitution sogar verstärkte. Das In-System entmischte nicht und zeigte lediglich vereinzelte Spuren von In-haltigen Fremdphasen. Die Entmischung trat dabei nachweislich durch die Kompaktierung auf, da die Syntheseprodukte aller Verbindungen homogen erschienen. Die Substitution konnte die zuvor im metallischen Bereich

liegende, elektrische Leitfähigkeit des Ni-Cr-S verbessern (in diesem Falle verringern), wobei sich der Seebeck-Koeffizient leicht erhöhen ließ, jedoch weiterhin auf einem niedrigen Niveau lag.

Aus anwendungstechnischer Sicht konnte abschließend keines der untersuchten Chromchalkogenide relevante Kenngrößen erreichen, die Effizienzen blieben allgemein schlecht. Obwohl die Materialien positive Aspekte wie gute Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit im Vergleich zu etablierten Verbindungen aufwiesen, konnten sie bestenfalls einzelne Kenngrößen in deren Größenordnungen erreichen und erschienen mit Abschluss dieser Arbeit wenig aussichtsreich.

Es gilt jedoch zu beachten, dass aufgrund diverser technischer Umstände oftmals nicht sämtliche Kenngrößen bestimmt werden konnten und hinreichend genaues Messgerät nicht immer zur Verfügung stand. Besonders die thermische Leitfähigkeit war stark von dieser Problematik betroffen, weshalb sie lediglich für einzelne Proben bestimmt werden konnte und eine umfassende Argumentation nicht möglich war. Da geeignete Herstellungs- und Präparationsmethoden für die Materialien etabliert werden konnten, erscheinen zukünftige Untersuchungen mit Fokus auf der thermischen Leitfähigkeit durchaus lohnenswert – möglicherweise lässt sich ein bisher verstecktes Potenzial doch noch entdecken.

Glossar

Symbole

A_H	Hall-Koeffizient
A	Mittleres Atomgewicht
$a(T)$	Temperaturleitfähigkeit
C_p	Spezifische Wärmekapazität
C_s	Aberrationskoeffizient
d_{hkl}	Netzebenenabstand
E	Energie
e	Elementarladung
h	Planck'sches Wirkungsquantum
κ	Thermische Leitfähigkeit
k_B	Boltzmann-Konstante
λ	Wellenlänge
L_T	Lorenzzahl
m^*	effektive Masse
M	Widerstandsverhältnis
N_v	Entartungszahl
n	Ladungsträgerkonzentration
ρ	Dichte/spezifischer Widerstand
R	Elektrischer Widerstand
σ	Elektrische Leitfähigkeit
S / α	Seebeck-Koeffizient
$\theta / 2\theta$	Beugungswinkel
T	Temperatur
μ	Ladungsträgermobilität
Z	Ordnungszahl
z	Spezifischer thermoelektrischer Gütefaktor
zT	Allgemeiner thermoelektrischer Gütefaktor

Abkürzungen

DOS	Zustandsdichte (Density of States)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)
FAST	Feld-Aktiviertes Sintern (Field-Assisted Sintering Technique)
FEG	Feldemissionskathode (Field Emission Gun)
FFT	Fast-Fourier-Transformation
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (Focused Ion Beam)
GPA	Geometrische Phasenanalyse
HAADF	High-Angle Annular Dark Field
HP	Heißpressen (Hot Pressing)
HRSTEM	Hochaufgelöste, Raster- TEM
HRTEM	Hochaufgelöste TEM
PED	Precession Electron Diffraction
PF	Leistungs-/Powerfaktor
PGEC	Phonon-Glass Electron Crystal
PIPS	Präzisions-Ionen-Poliersystem
QC	Quantum Confinement
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
RSE/BSE	Rückstreuungselektronen (Back-Scattered Electrons)
SPS	Spark-Plasma-Sinterung
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SE	Sekundärelektronen
STEM	Raster- (Scanning) TEM
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TZM	Titan-Zirkon-Molybdän
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)

Chemische Verbindungen

Bi_2Te_3	Bismuttellurid
CdI_2	Cadmium(II)iodid
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Acetonitril
Cr_2S_3	Chrom(III)sulfid
Cr_3S_4	Chrom(II,III)sulfid
CuI	Kupfer(I)jodid
CuCrS_2	Kupfer(I)thiochromit
LaB_6	Lanthan-Hexaborid
NiCr_2S_4	Dichrom-Tetrathionicolat
PbTe	Bleitellurid
PuO_2	Plutonium-Dioxid
Sb_2Te_3	Antimontellurid
SiGe	Siliziumgermanium

Literatur

- [1] E. Wahlquist, R. Furlong, *Nucl. News* **1999**, 8.
- [2] R. Bechtel, *NASA Facts* **2013**.
- [3] T. Kajikawa, D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, CRC Taylor And Francis, Boca Raton, **2006**.
- [4] T. Kajikawa, *Proceedings of the Fifteenth International Conference on Thermoelectrics, Pasadena*, IEEE, New York, **1996**.
- [5] Z.-H. Ge, L.-D. Zhao, D. Wu, X. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, J. He, *Mater. Today* **2016**, 19, 227.
- [6] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, **2018**.
- [7] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Nature* **2001**, 413, 597.
- [8] C. Chiritescu, D. G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, P. Zschack, *Science* **2007**, 315, 351.
- [9] J. D. König, M. Winkler, S. Buller, W. Bensch, U. Schürmann, L. Kienle, H. Böttner, *J. Electron. Mater.* **2011**, 40, 1266.
- [10] A.-L. Hansen, T. Dankwort, M. Winkler, J. Ditto, D. C. Johnson, J. D. Koenig, K. Bartholomé, L. Kienle, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6518.
- [11] J. Koenig, M. Winkler, T. Dankwort, A.-L. Hansen, H.-F. Pernau, V. Duppel, M. Jaegle, K. Bartholomé, L. Kienle, W. Bensch, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2835.
- [12] M. Winkler, T. Dankwort, U. Schürmann, X. Liu, J. D. König, L. Kienle, W. Bensch, H. Böttner, K. Bartholomé, in *Thermoelectr. Bi2Te3 Nanomater.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2015**, pp. 55–72.
- [13] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [14] A. V. Powell, *J. Appl. Phys.* **2019**, 126, 100901.
- [15] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 624.
- [16] J.-W. G. Bos, R. A. Downie, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, 26, 433201.
- [17] S. Hébert, D. Berthebaud, R. Daou, Y. Bréard, D. Pelloquin, E. Guilmeau, F. Gascoin, O. Lebedev, A. Maignan, *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, 28, 013001.
- [18] J. Mao, H. Zhu, Z. Ding, Z. Liu, G. A. Gamage, G. Chen, Z. Ren, *Science* **2019**, 365, 495.
- [19] F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 620.
- [20] N. Tsujii, H. Kitazawa, G. Kido, *Phys. Status Solidi C* **2006**, 3, 2775.
- [21] S. L. Holt, R. J. Bouchard, A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 755.
- [22] A. V. Powell, P. Vaqueiro, T. Ohtani, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 125120.
- [23] A. V. Powell, P. Vaqueiro, A. McDowall, *Solid State Ion.* **2004**, 172, 469.
- [24] T. E. Engin, A. V. Powell, S. Hull, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2039.
- [25] P. Vaqueiro, S. Hull, B. Lebech, A. V. Powell, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2859.
- [26] P. Vaqueiro, A. V. Powell, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2705.
- [27] A.-L. Hansen, T. Dankwort, H. Groß, M. Etter, J. König, V. Duppel, L. Kienle, W. Bensch, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 9331.
- [28] B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poner, Y. Shi, H. Müller, G. Eguchi, C. Eisenmenger-Sittner, M. Stöger-Pollach, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, Q. Guo, T. Baba, T. Mori, S. Ullah, X.-Q. Chen, E. Bauer, *Nature* **2019**, 576, 85.
- [29] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 12727.
- [30] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 16631.
- [31] G. Slack, in *CRC Handb. Thermoelectr. Ed M Rowe*, CRC Press, Boca Raton, **1994**, p. 407.
- [32] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8768.

- [33] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3970.
- [34] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, 489, 414.
- [35] D. Groeneveld, H. Groß, A.-L. Hansen, T. Dankwort, J. Hansen, J. Wöllenstein, W. Bensch, L. Kienle, J. König, *Adv. Eng. Mater.* **2019**, 21, 1900430.
- [36] H. Groß, T. Dankwort, A.-L. Hansen, U. Schürmann, V. Duppel, M. Poschmann, A. Meingast, D. Groeneveld, J. König, W. Bensch, L. Kienle, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 15188.
- [37] Y. Ekici, Präparation Und Charakterisierung von Thermoelektrischem Cr₂S₃ Mit Verschiedenen Substituenten., Bachelorarbeit, CAU Kiel, **2019**.
- [38] Z.-H. Ge, L.-D. Zhao, D. Wu, X. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, J. He, *Mater. Today* **2016**, 19, 227.
- [39] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105.
- [40] L. E. Bell, *Science* **2008**, 321, 1457.
- [41] E. Altenkirch, *Phys. Z.* **1911**, 12, 920.
- [42] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 105.
- [43] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Spektrum, **2015**.
- [44] M. Cutler, J. F. Leavy, R. L. Fitzpatrick, *Phys. Rev.* **1964**, 133, A1143.
- [45] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, 285, 703.
- [46] G. J. Snyder, T. Caillat, J.-P. Fleurial, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 10185.
- [47] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [48] J. W. Vandersande, C. Wood, *Contemp. Phys.* **1986**, 27, 117.
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, **2005**.
- [50] R. Keyes, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 564.
- [51] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, New York, **1958**.
- [52] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, A. M. Chamoire, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5510.
- [53] Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6125.
- [54] C. M. Jaworski, V. Kulbachinskii, J. P. Heremans, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 233201.
- [55] P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 8162.
- [56] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 6869.
- [57] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, N. P. Ong, *Nature* **2003**, 423, 425.
- [58] C. Ruttanapun, S. Maensiri, *J. Phys. Appl. Phys.* **2015**, 48, 495103.
- [59] G. C. Tewari, T. S. Tripathi, P. Kumar, A. K. Rastogi, S. K. Pasha, G. Gupta, *J. Electron. Mater.* **2011**, 40, 2368.
- [60] J.-B. Vaney, S. Aminorroaya Yamini, H. Takaki, K. Kobayashi, N. Kobayashi, T. Mori, *Mater. Today Phys.* **2019**, 9, 100090.
- [61] T. Mori, in *Bull. Am. Phys. Soc.*, American Physical Society, **2019**.
- [62] N. Tsujii, A. Nishide, J. Hayakawa, T. Mori, *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaat5935.
- [63] G. C. Tewari, T. S. Tripathi, A. K. Rastogi, *J. Electron. Mater.* **2010**, 39, 1133.
- [64] H. Takaki, K. Kobayashi, M. Shimono, N. Kobayashi, K. Hirose, N. Tsujii, T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110, 072107.
- [65] R. Lefèvre, D. Berthebaud, M. Yu. Mychinko, O. I. Lebedev, T. Mori, F. Gascoin, A. Maignan, *RSC Adv.* **2016**, 6, 55117.
- [66] A. F. Ioffe, S. V. Airapetyants, N. V. Kolomoets, L. S. Stilbans, *Increasing the Efficiency of Semiconductor Thermocouples*, **1956**.
- [67] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, 297, 2229.
- [68] N. Savvides, H. J. Goldsmid, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1973**, 6, 1701.

- [69] J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I. Wu, T. Hogan, B. A. Cook, T. Caillat, K. M. Paraskevopoulos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9780.
- [70] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 648.
- [71] C. M. Bhandari, D. M. Rowe, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1978**, *11*, 1787.
- [72] M. G. Kanatzidis, *MRS Bull.* **2015**, *40*, 687.
- [73] D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6131.
- [74] A. V. Sotnikov, P. Jood, M. Ohta, *ACS Omega* **2020**, *5*, 13006.
- [75] Y. Shen, C. Li, R. Huang, R. Tian, Y. Ye, L. Pan, K. Koumoto, R. Zhang, C. Wan, Y. Wang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 32501.
- [76] K. Lohani, E. Isotta, N. Ataollahi, C. Fanciulli, A. Chiappini, P. Scardi, *J. Alloys Compd.* **2020**, *830*, 154604.
- [77] J. N. Roberts, L. M. Schwartz, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 5990.
- [78] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, *Appl. Phys. A* **2008**, *92*, 375.
- [79] A. Maignan, Y. Bréard, E. Guilmeau, F. Gascoin, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 013716.
- [80] A. Maignan, E. Guilmeau, F. Gascoin, Y. Bréard, V. Hardy, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2012**, *13*, 053003.
- [81] D. Babot, M. Chevreton, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 166.
- [82] D. Babot, G. Peix, M. Chevreton, *J. Phys. Colloq.* **1976**, *37*, C4.
- [83] A. L. Loeb, *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, *37*, 96.
- [84] S. K. Rhee, *Mater. Sci. Eng.* **1975**, *20*, 89.
- [85] A. V. Luikov, A. G. Shashkov, L. L. Vasiliev, Yu. E. Fraiman, *Int. J. Heat Mass Transf.* **1968**, *11*, 117.
- [86] J. Francl, W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, *37*, 99.
- [87] M. W. Gaultois, T. D. Sparks, C. K. H. Borg, R. Seshadri, W. D. Bonificio, D. R. Clarke, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2911.
- [88] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda, *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60.
- [89] D. P. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 19.
- [90] G. Synder, J. Fleurial, T. Caillat, *NASA JPL Tech. Rep. Serv.* **1998**.
- [91] T. Mori, *J. Solid State Chem.* **2019**, *275*, 70.
- [92] D. Srivastava, G. C. Tewari, M. Karppinen, R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 105504.
- [93] B. Van Laar, *Phys. Lett. A* **1967**, *25*, 27.
- [94] C. F. van Bruggen, M. B. Vellinga, C. Haas, *J. Solid State Chem.* **1970**, *2*, 303.
- [95] F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 620.
- [96] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653.
- [97] Y.-X. Chen, B.-P. Zhang, Z.-H. Ge, P.-P. Shang, *J. Solid State Chem.* **2012**, *186*, 109.
- [98] A. Maignan, Y. Bréard, E. Guilmeau, F. Gascoin, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 013716.
- [99] K. R. Pisharody, *J. Solid State Chem.* **1979**, *30*, 149.
- [100] M. Yuzuri, M. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *70*, 221.
- [101] E. F. Bertaut, G. Roullet, R. Aleonard, R. Pauthenet, M. Chevreton, R. Jansen, *J. Phys.* **1964**, *25*, 582.
- [102] R. J. Bouchard, A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 591.
- [103] A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, T. Barbier, E. Guilmeau, A. V. Powell, *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 2029.
- [104] P. Vaqueiro, A. V. Powell, B. Lebech, *Phys. B Condens. Matter* **2000**, *276–278*, 238.
- [105] I. G. Vassilieva, T. Yu. Kardash, V. V. Malakhov, *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 288.
- [106] H. Groß, *Synthesis and Structural Analysis of the Thermoelectric CuCrS₂*, Masterarbeit, Kiel, **2017**.
- [107] H. Hahn, C. D. Lorent, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *290*, 68.

- [108] P. F. Bongers, C. F. Van Bruggen, J. Koopstra, W. P. F. A. M. Omloo, G. A. Wiegers, F. Jellinek, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, 29, 977.
- [109] G. Effenberg, S. Ilyenko, *Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*, Springer, Berlin, **2010**.
- [110] I. Ohkubo, T. Mori, *APL Mater.* **2016**, 4, 104808.
- [111] R. A. Yakshibaev, G. R. Akmanova, R. F. Almukhametov, V. N. Konev, *Phys. Status Solidi A* **1991**, 124, 417.
- [112] N. Le Nagard, G. Collin, O. Gorochoy, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 1411.
- [113] A. V. Powell, D. C. Colgan, C. Ritter, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 110.
- [114] B. Andron, E. F. Bertaut, *J. Phys.* **1966**, 27, 619.
- [115] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, **2009**.
- [116] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [117] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, Springer-Verlag, New York, **2008**.
- [118] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.* **2014**, 16, 830.
- [119] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 763.
- [120] W.-T. Chiu, C.-L. Chen, Y.-Y. Chen, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 23143.
- [121] B. Du, F. Gucci, H. Porwal, S. Grasso, A. Mahajan, M. J. Reece, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 1514.
- [122] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 033305.
- [123] R. Alani, P. R. Swann, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1991**, 254, DOI 10.1557/PROC-254-43.
- [124] R. Alani, R. J. Mitro, P. R. Swann, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1997**, 480, DOI 10.1557/PROC-480-263.
- [125] T. F. Malis, D. Steele, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1990**, 199, DOI 10.1557/PROC-199-3.
- [126] D. C. Pease, K. R. Porter, **1981**, 6.
- [127] L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, *Micron* **1999**, 30, 197.
- [128] M. Tamura, S. Shukuri, M. Moniwa, M. Default, *Appl. Phys. A* **1986**, 39, 183.
- [129] D. J. Barber, *Ultramicroscopy* **1993**, 52, 101.
- [130] Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhard, *Micron* **1999**, 30, 267.
- [131] U. Schürmann, V. Duppel, S. Buller, W. Bensch, L. Kienle, *Cryst. Res. Technol.* **2011**, 46, 561.
- [132] T. Walther, Y. Qiu, A. G. Cullis, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, 241, 012068.
- [133] Daniel. G. Stroppa, L. F. Zagonel, L. A. Montoro, E. R. Leite, A. J. Ramirez, *Chem-PhysChem* **2012**, 13, 437.
- [134] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [135] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik. Ein Kompendium Wichtiger Analytikmethoden Für Ingenieure Und Physiker.*, Springer Vieweg, Berlin, **2017**.
- [136] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker.*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2019**.
- [137] R. A. Young, Ed. , *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1995**.
- [138] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1.

- [139] T. M. Tritt, D. Weston, *Thermal Conductivity. Theory, Properties and Applications*, Kluwer/Plenum, New York, **2004**.
- [140] A. J. Ångström, *Ann. Phys.* **1861**, 190, 513.
- [141] C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H. P. Karnthaler, *Scr. Mater.* **2010**, 63, 312.
- [142] D. R. G. Mitchell, B. Schaffer, *Ultramicroscopy* **2005**, 103, 319.
- [143] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- [144] A. Coelho, *Topas Academic V6*, Coelho Software, **2016**.
- [145] *Jedit*, [Http://Www.Jedit.Org/Index.Php?Page=features](http://www.jedit.org/index.php?page=features), **2018**.
- [146] P. Vaqueiro, S. Hull, B. Lebech, A. V. Powell, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2859.
- [147] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 328.
- [148] N. Chennoufi, G. Majkic, Y. C. Chen, K. Salama, *Metall. Mater. Trans. A* **2009**, 40, 2401.
- [149] D. Schwesig, G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, H. Wiggers, R. Schmechel, D. E. Wolf, *Nanotechnology* **2011**, 22, 135601.
- [150] K. Kaspar, Solvens-Basierte Synthese von Nanostrukturierten Bi1- XSbx- Legierungen - Kompaktierung, Dotierung Und Thermoelektrische Eigenschaften, Albert-Ludwigs-Universität, **2017**.
- [151] In *Int. Tables Crystallogr.*, **2006**, pp. 500–503, 538–539, 548–552.
- [152] S. Vensky, L. Kienle, R. E. Dinnebier, A. S. Masadeh, S. J. L. Billinge, M. Jansen, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, 220, 231.
- [153] R. De Ridder, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 216.
- [154] M. A. Castellanos Román, A. M. de León Guevara, J. Guzmán-Mendoza, L. Baños, J. L. Heiras-Aguirre, A. Huanosta-Tera, *Acta Mater.* **2003**, 51, 2125.
- [155] R. G. Herb, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1971**, 18, 71.
- [156] R. G. Herb, *Nucl. Instrum. Methods* **1974**, 122, 267.
- [157] M. Taniguchi, M. Wakihara, Y. Shirai, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 234.
- [158] W. Bensch, R. Schlögl, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 43.
- [159] S. K. Basu, M. Taniguchi, *Thermochim. Acta* **1986**, 109, 253.
- [160] M. Onoda, M. Saeki, *Chem. Lett.* **1980**, 9, 665.
- [161] J. Benard, Y. Jeannin, in *Nonstoichiom. Compd.*, American Chemical Society, **1963**, pp. 191–203.
- [162] C. S. Cucinotta, K. Dolui, H. Pettersson, Q. M. Ramasse, E. Long, S. E. O'Brian, V. Nicolosi, S. Sanvito, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 15707.
- [163] M. Winter, *WebElements Univ. Sheff.* **2020**.
- [164] D. Cahen, L. Chernyak, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 861.
- [165] L. Burton, A. Walsh, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24262.
- [166] P. Waldner, *Int. J. Mater. Res.* **2015**, 106, 352.
- [167] A. El Goresy, G. Kullerud, in *Meteor. Res.* (Ed.: P.M. Millman), Springer Netherlands, Dordrecht, **1969**, pp. 638–656.
- [168] I. Veremchuk, I. Antonyshyn, C. Candolfi, X. Feng, U. Burkhardt, M. Baitinger, J.-T. Zhao, Yu. Grin, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4458.
- [169] W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 301.
- [170] M. I. Aroyo, in *Int. Tables Crystallogr.*, **2006**, pp. 600–601, 540–541, 168–175.
- [171] Th. Hahn, H. Klapper, in *Int. Tables Crystallogr.*, **2013**, pp. 413–487.
- [172] G. Friedel, *Berg.-Levrault Paris* **1928**.
- [173] R. Herbst-Irmer, *GDCh* **2006**, Downloads Netzwerk und Strukturen.
- [174] R. Herbst-Irmer, A. Spek, T. Schneider, M. Sawaya, *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, OUP Oxford, **2006**.
- [175] A. E. Lewis, *Hydrometallurgy* **2010**, 104, 222.

- [176] X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, M. Murashkin, *Acta Mater.* **2014**, 72, 125.
- [177] K. Binder, P. Fratzl, in *Phase Transform. Mater.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**, pp. 409–480.
- [178] L. Arnaud, T. Berger, G. Reimbold, *J. Appl. Phys.* **2002**, 93, 192.
- [179] Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield, J. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1752.
- [180] C.-K. Hu, R. Rosenberg, K. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 2945.
- [181] U. Anselmi-Tamburini, **2011**.
- [182] N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, *Philos. Mag. B* **2002**, 82, 969.
- [183] J. F. Zhao, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, *Acta Mater.* **2007**, 55, 5592.
- [184] Th. Hahn, H. Klapper, in *Int. Tables Crystallogr.*, **2013**, pp. 413–487.
- [185] R. Herbst-Irmer, *GDCh* **2006**, *Downloads Netzwerk und Strukturen*.
- [186] R. Herbst-Irmer, A. Spek, T. Schneider, M. Sawaya, *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, OUP Oxford, **2006**.
- [187] S. Parsons, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2003**, 59, 1995.
- [188] L. Kienle, *Electron Microsc. CAU Kiel* **2015**.
- [189] H. Arnold, in *Int. Tables Crystallogr.*, **2006**, pp. 78–85.
- [190] B. Clausen, C. N. Tomé, D. W. Brown, S. R. Agnew, *Acta Mater.* **2008**, 56, 2456.
- [191] M. R. Barnett, N. Stanford, A. Ghaderi, F. Siska, *Acta Mater.* **2013**, 61, 7859.
- [192] Royal Society of Chemistry: *Licences copyright and permissions*. <https://www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/licences-copyright-permissions/>, Zuletzt aufgerufen im März **2021**.

Abbildungsnachweis

Abbildung 2 erschien im Original in G.J. Snyder und E.S. Toberer, *Complex Thermoelectric Materials*. Nature Materials Vol. 7, p. 105-114. Feb 2008. Sie wurde unter Lizenz von Springer Nature genutzt und abgedruckt.

SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

This Agreement between Christian-Albrechts-Universität zu Kiel -- Hendrik Gross ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

License Number	5016460828425
License Date	Feb 26, 2021
Licensed Content Publisher	Springer Nature
Licensed Content Publication	Nature Materials
Licensed Content Title	Complex thermoelectric materials
Licensed Content Author	G. Jeffrey Snyder et al
Licensed Content Date	Dec 31, 1969
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/university or research institute
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Will you be translating?	no
Circulation/distribution	1 - 29
Author of this Springer Nature content	no
Title	Strukturelle Charakterisierung Chrom-chalkogenid-basierter Thermoelektrika mittels Transmissionselektronenmikroskopie
Institution name	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Expected presentation date	Mar 2021
Portions	Figure 1a
Requestor Location	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kaiserstraße 2 Kiel, 24143 Germany
Total	0.00 EUR

Die in den Abbildungen 15, 17 und 21 dargestellten Elektronenbeugungsbilder sowie HRTEM-Ausschnitte in Abbildung 16 und 17 entstanden in Zusammenarbeit mit Viola Duppel des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart.

HRSTEM- sowie EDX-Aufnahmen in Abbildung 20 wurden von Philipp Wachsmuth der JEOL (Germany) GmbH, Freising erstellt und entstammen einer Produktdemonstration am Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut der Universität Tübingen NMI, Reutlingen. Sie wurden mit freundlicher Genehmigung abgedruckt.

Die HRSTEM-Aufnahme in Abbildung 21 wurde von Arno Meingast der Thermo Fisher Scientific Inc., Eindhoven, Niederlande erstellt und entstand im Rahmen einer Produktdemonstration. Sie wurde mit freundlicher Genehmigung abgedruckt.

Abbildungen 22 und 35 erschienen ursprünglich in ^[36] und wurden gemäß der Urheberrechtssatzung der Royal Society of Chemistry, London ^[192] ohne gesonderte Genehmigung verwendet.

Die Sinterdiagramme in Anhang I, Abbildung 29, entstammen Experimenten von D. Groeneveld am Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Freiburg und wurden von diesem zur Verfügung gestellt.

Röntgendiffraktogramme in Anhang III, Abbildung 32, sowie Anhang IV, Abbildungen 33 und 34 wurden von M. Poschmann des Instituts für Anorganische Chemie der CAU Kiel erstellt und basieren auf von ihm durchgeführten Messungen.

Publikationen

1. A.-L. Hansen, T. Dankwort, H. Groß, M. Etter, J. D. König, V. Duppel, L. Kienle, W. Bensch, *Structural properties of the thermoelectric material CuCrS_2 and of deintercalated Cu_xCrS_2 on different length scales: X-ray diffraction, pair distribution function and transmission electron microscopy studies*. J. Mater. Chem. C, 5, 9331-9338, 2017.
2. D. Groeneveld, H. Groß, A.-L. Hansen, T. Dankwort, J. Hansen, J. Wöllenstein, W. Bensch, L. Kienle, J. D. König, *High-pressure sintering of rhombohedral Cr_2S_3 using Titanium–Zirconium–Molybdenum tools*. Adv. Eng. Mat., 1900430, 2019.
3. H. Groß, T. Dankwort, A.-L. Hansen, U. Schürmann, V. Duppel, M. Poschmann, A. Meingast, D. Groeneveld, J. D. König, W. Bensch, L. Kienle, *Purification by SPS and formation of a unique 3D nanoscale network: The showcase of Ni-Cr-S*. J. Mater. Chem. C, 7, 15188-15196, 2019.
4. M. Poschmann, H. Groß, R. Amin, C. Fritsch, T. Dankwort, H. Radinger, S. Indris, L. Kienle, W. Bensch, *CuCo_2S_4 deposited on TiO_2 : controlling the pH value boosts the photocatalytic hydrogen evolution*. Eur. J. Inorg. Chem., 38, 3692-3702, 2020.
5. D. Groeneveld, J. D. König, M. Poschmann, H. Groß, T. Dankwort, W. Bensch, L. Kienle, J. Wöllenstein, *Thermoelectric properties of bismuth telluride-based materials prepared by a low-temperature mechanochemical synthesis*. In Begutachtung.

Betreute Arbeiten

K. Steinbock, *Einfluss der Metallsubstitution auf die Struktur von $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{CrS}_2$* . Bachelorarbeit, CAU Kiel, 2018.

Y. Ekici, *Präparation und Charakterisierung von thermoelektrischem Cr_2S_3 mit verschiedenen Substituenten*. Bachelorarbeit, CAU Kiel, 2019.

Eigenanteil eingebrachter Publikationen

In der folgenden Tabelle sind sämtliche Publikationen angeführt, deren Inhalte in die vorliegende Dissertation eingebracht wurden. Diese sind chronologisch sowie nach Erst- und Koautorschaft absteigend sortiert.

Eine subjektive Abschätzung meines Eigenanteils an den jeweiligen Publikationen ist in Prozent angegeben und in sechs Kategorien eingeteilt: **K**onzeptionierung, **D**atenerhebung und Messungen, **A**uswertung, **V**isualisierung, **T**exterstellung sowie **R**ezension und Überarbeitung.

Publikation	K	D	A	V	T	R
H. Groß , T. Dankwort, A.-L. Hansen, U- Schürmann, V. Duppel, M. Poschmann, A. Meingast, D. Groeneveld, J. D. König, W. Bensch, L. Kienle, <i>Purification by SPS and formation of a unique 3D nanoscale network: The showcase of Ni-Cr-S</i> . J. Mater. Chem. C, 7, 15188-15196, 2019.	70	30	40	45	60	40
A.-L. Hansen, T. Dankwort, H. Groß , M. Etter, J. D. König, V. Duppel, L. Kienle, W. Bensch, <i>Structural properties of the thermoelectric material CuCrS₂ and of deintercalated Cu_xCrS₂ on different length scales: X-ray diffraction, pair distribution function and transmission electron microscopy studies</i> . J. Mater. Chem. C, 5, 9331-9338, 2017.	0	5	5	10	0	10
D. Groeneveld, H. Groß , A.-L. Hansen, T. Dankwort, J. Hansen, J. Wöllenstein, W. Bensch, L. Kienle, J. D. König, <i>High-pressure sintering of rhombohedral Cr₂S₃ using Titanium–Zirconium–Molybdenum tools</i> . Adv. Eng. Mat., 1900430, 2019.	20	15	15	25	10	20
M. Poschmann, H. Groß , R. Amin, C. Fritsch, T. Dankwort, H. Radinger, S. Indris, L. Kienle, W. Bensch, <i>CuCo₂S₄ deposited on TiO₂: controlling the pH value boosts the photocatalytic hydrogen evolution</i> . Eur. J. Inorg. Chem., 38, 3692-3702, 2020.	0	5	10	5	5	10
D. Groeneveld, J. D. König, M. Poschmann, H. Groß , T. Dankwort, W. Bensch, L. Kienle, J. Wöllenstein, <i>Thermoelectric properties of bismuth telluride-based materials prepared by a low-temperature mechanochemical synthesis</i> . In Begutachtung.	0	15	10	5	5	10

Anhang

Anhang I – Cr_2S_3 -Kompaktierung mit Glimmer-Isolation

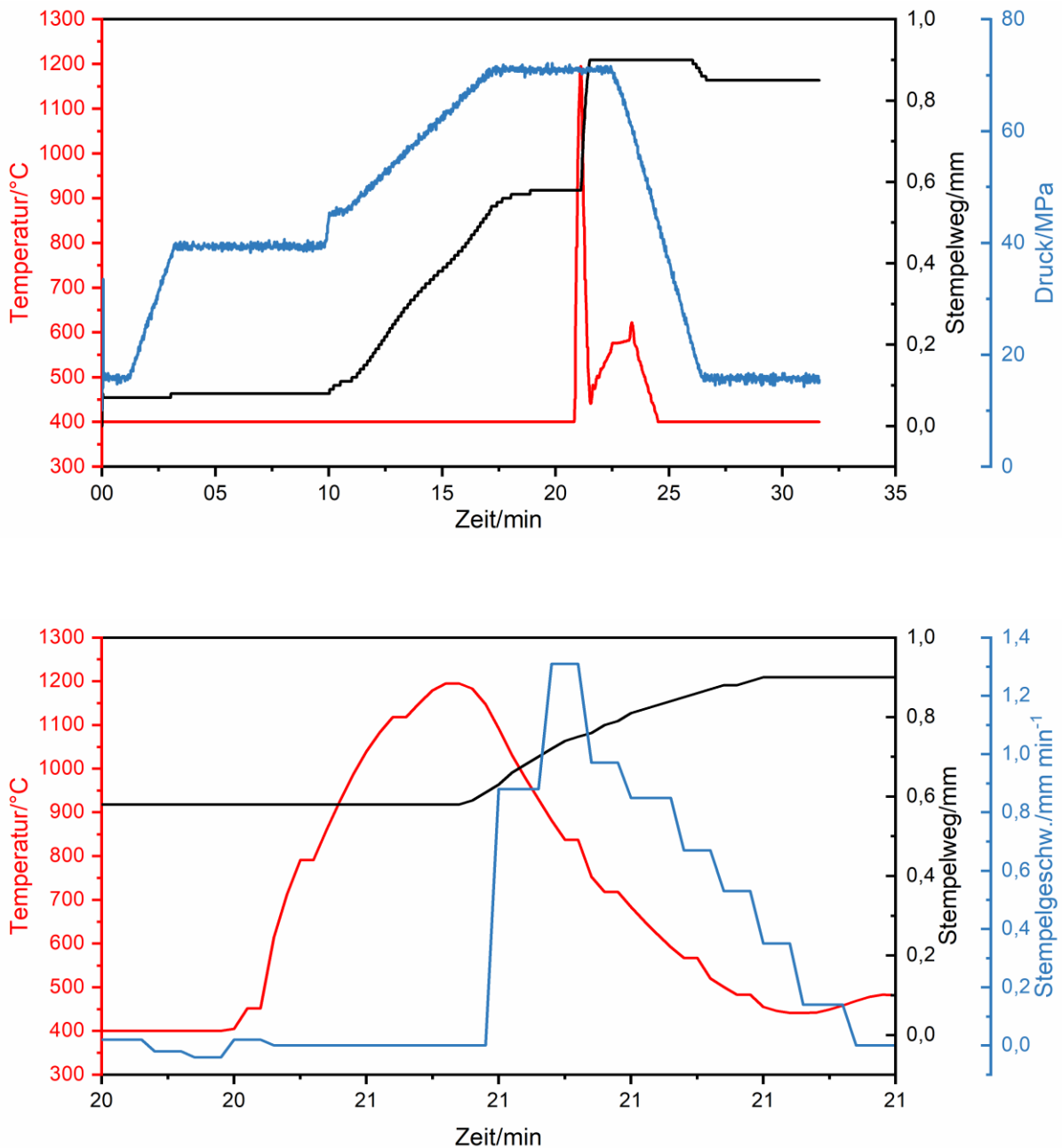


Abbildung 29: Sinterdiagramm von Cr_2S_3 mit Isolation durch Glimmerfolie; der Abschnitt zwischen 20:40 min und 22:00 min Sinterdauer ist unten vergrößert dargestellt. Die bis ca. 20:50 min konstant angegebenen 698 K des Pyrometers rühren von der Tatsache her, dass dieses tiefere Temperaturen nicht registrieren kann; die stattdessen durchgeführte Messung über ein Thermoelement fehlte in den Daten. Bei 20:50 min zeigt sich ein sprunghafter Anstieg der Temperatur auf kurzzeitige 1498 K, der auf einen Überschlag hindeutet. Die ebenfalls unkontinuierlich verlaufende Komprimierung, dargestellt durch den Stempelweg in schwarz sowie die -geschwindigkeit in blau, lassen das Zerbrechen des Presslings bzw. mechanische Instabilitäten vermuten. Zwar steigt der Stempelweg üblicherweise mit sinkender Temperatur, da dieser die thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt; ein solcher Fall würde jedoch eine makroskopische Erwärmung des Sinterkörpers voraussetzen, die in diesem Fall mangels Stromfluss nicht vorlag. Quelldaten und Visualisierungen wurden von D. Groeneveld ermittelt und zur Verfügung gestellt.

Anhang II – Überschlagsschäden in Cr_2S_3

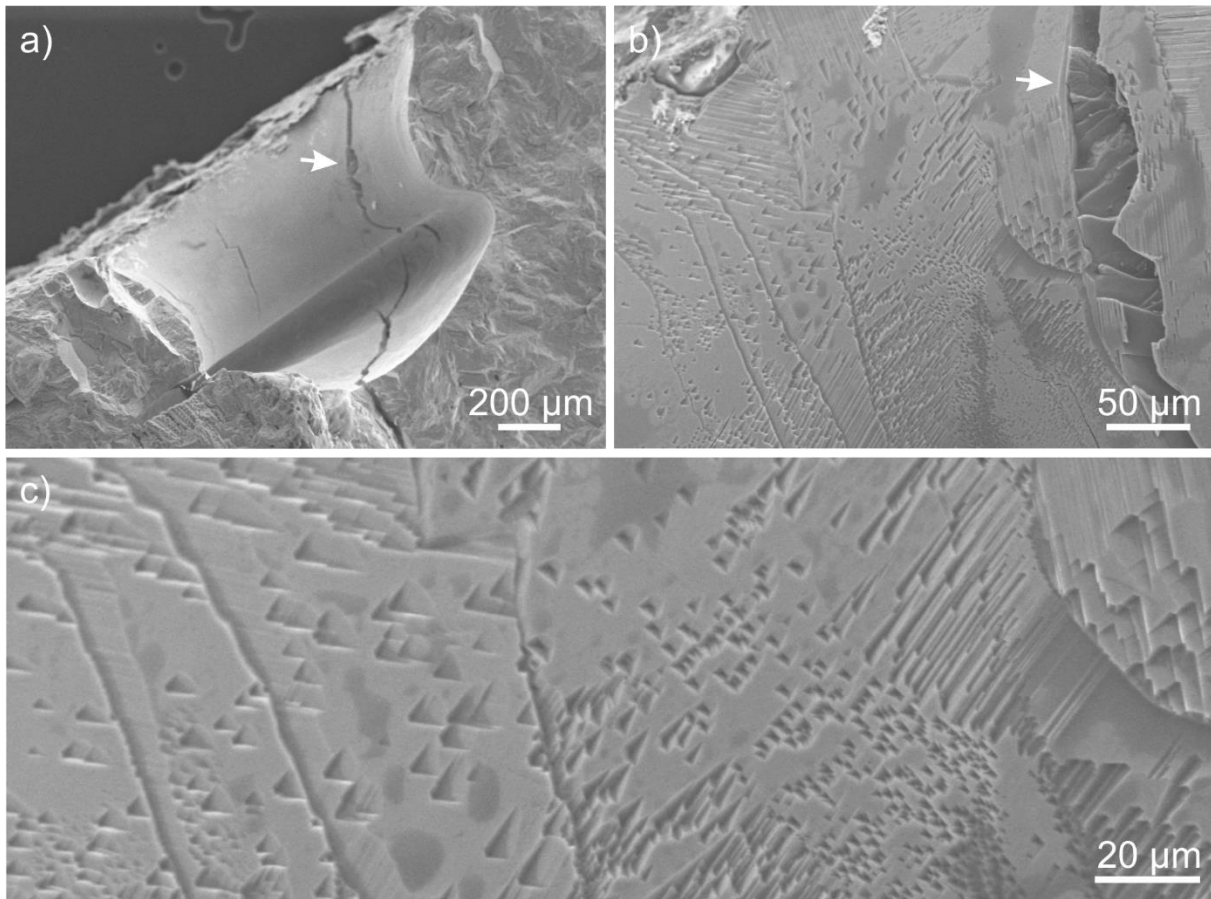


Abbildung 30: REM-Aufnahmen eines Cr_2S_3 -Presslings im Querschnitt, der während der Kompaktierung durch einen Überschlag beschädigt wurde. a) Makroskopische Aufnahme der Querschnittsfläche, in welcher der in b) dargestellte Riss zur Orientierung markiert ist. Eine mikroskopische Strukturierung der Oberfläche ist bereits zu erkennen und in c) vergrößert dargestellt.

Eine Detailbetrachtung des ersten, durch einen Überschlag beschädigten Cr_2S_3 -Presslings (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 9a) zeigte eine mikroskopische Strukturierung auf der Grenzfläche des Volumenverlusts. Diese war beim zweiten, ebenfalls beschädigten Pressling nicht zu beobachten, weshalb zunächst nicht von einer systematischen Ursache oder einem Zusammenhang mit dem Volumenverlust ausgegangen werden kann. Bei der Betrachtung fiel auf, dass die Strukturierung der Grenzfläche größtenteils aus dreieckig geformten Artefakten bestand, die innerhalb einer gewissen Längenskala von 50 μm – 100 μm parallel verliefen, makroskopisch jedoch keiner allgemeinen Orientierung folgten. Es lässt sich annehmen, dass der Verlauf der Artefakte unabhängig von der Stromrichtung des Überschlages war – zumal dieser mutmaßlich orthogonal zu den Stirnflächen der Probe verlaufen sein sollte – und es sich daher um eine intrinsische Materialeigenschaft handelt, deren Längenskala mit der im TEM beobachteten Korngröße des Materials vergleichbar ist. Es lässt sich weiterhin vermuten, dass die charakteristische Dreiecksform der Artefakte die dreizählige Drehachse der rhomboedrischen Struktur widerspiegelt und sich die Streckung der Dreiecksformen hin zum rechten Bildrand in c) von einem veränderten Schnitt der Bruchkante zur Achse ergibt.

Anhang III – Phasenbestimmungen der $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_3$ -Substitution

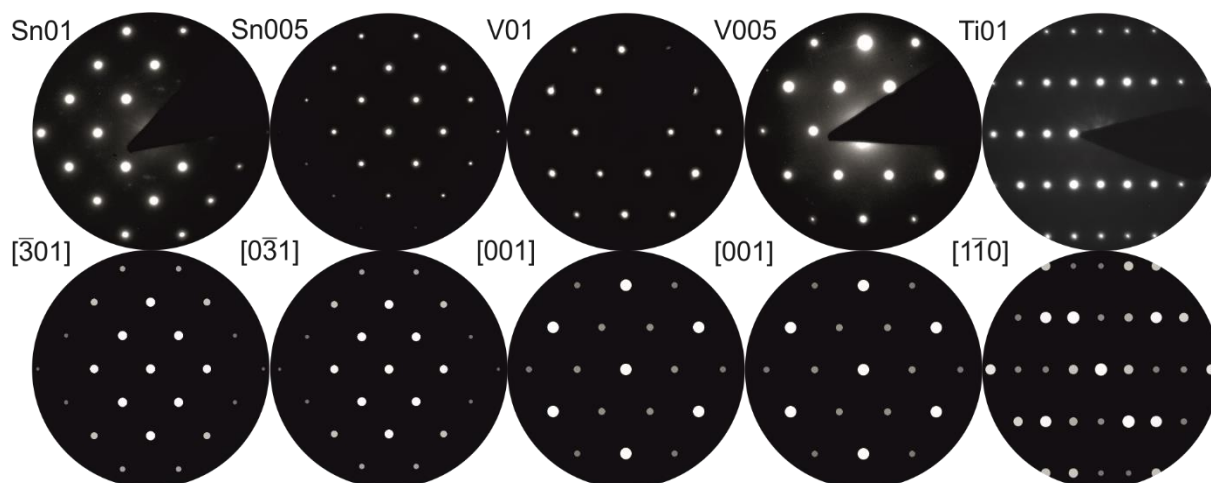


Abbildung 31: Experimentelle Elektronenbeugungsmuster der $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_3$ -Substitution ($M = \text{Sn}, \text{V}, \text{Ti}$) im Vergleich mit Simulationen ^[19,143] der $\text{R}\bar{3}$ -Gleichgewichtsphase. Sämtliche Verbindungen zeigen keine signifikanten Abweichungen und entsprechen in Struktur und Zellparametern der Literatur.

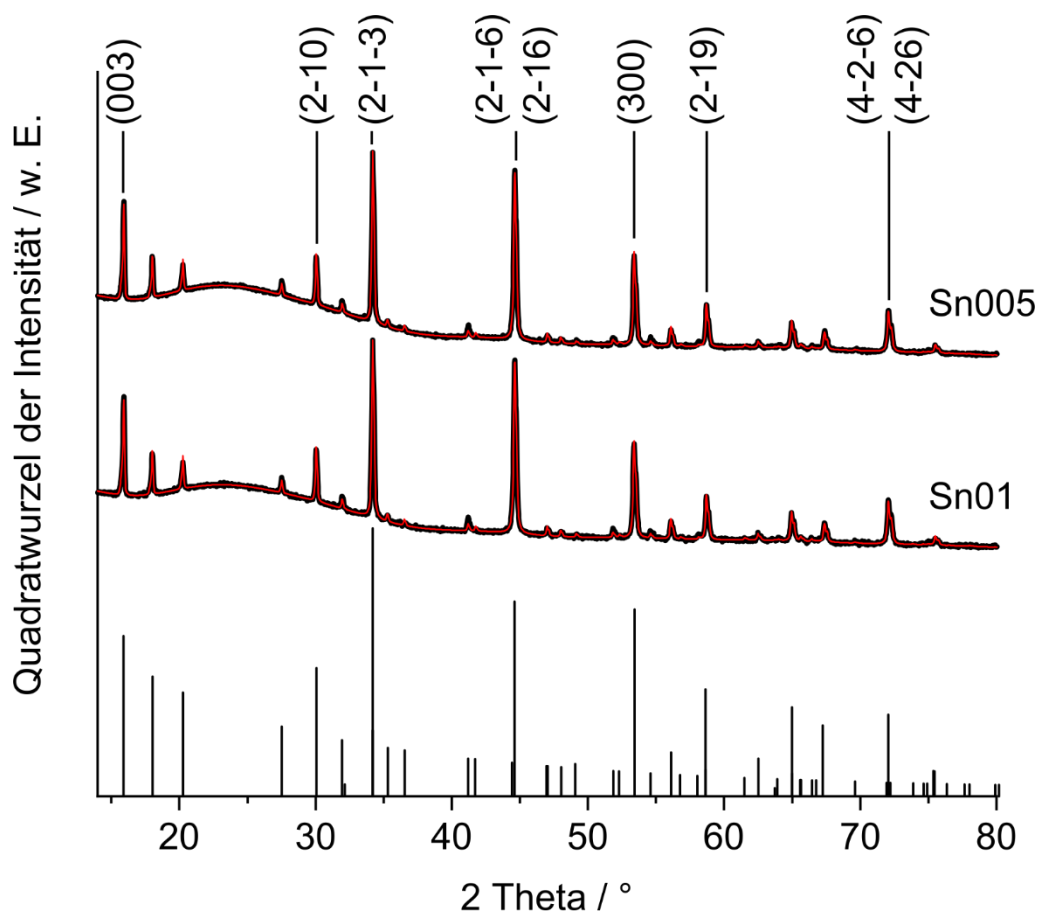


Abbildung 32: XRD-Diffraktogramm von $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$ (Sn01) sowie $\text{Cr}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_3$ (Sn005) mit Rietveld-Fit (rot) und im Vergleich zur $\text{R}\bar{3}$ -Gleichgewichtsphase (Reflex-Markierungen an 2θ -Achse) ^[19]. Beide Verbindungen zeigen gute Übereinstimmungen mit der Grundstruktur; Spuren von Fremdphasen, Sn-Partikeln oder Cr-Ausscheidungen konnten nicht beobachtet werden. Quelldaten und Visualisierung wurden von M. Poschmann ermittelt und zur Verfügung gestellt.

Anhang IV – Röntgenbeugung an $\text{Cr}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$

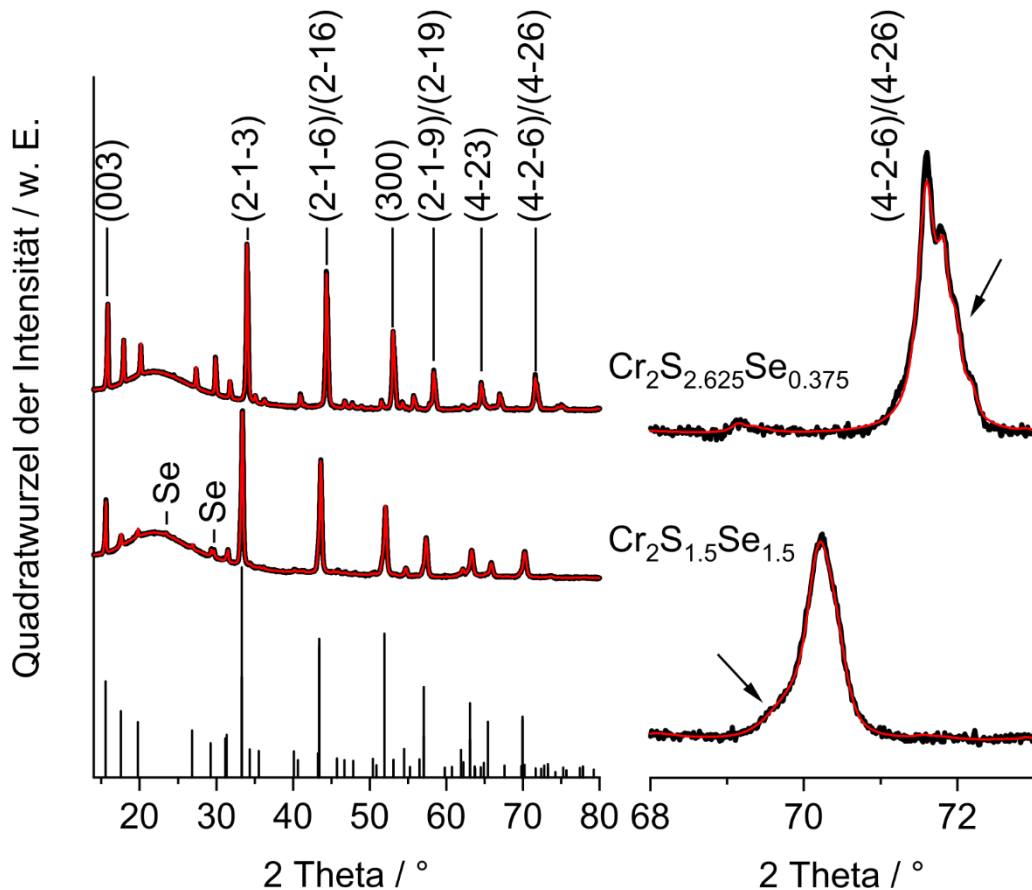


Abbildung 33: XRD-Diffraktogramm von $\text{Cr}_2\text{S}_{2.625}\text{Se}_{0.375}$ (Se037) sowie $\text{Cr}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (Se15) mit Rietveld-Fit (rot) und im Vergleich zur $R\bar{3}$ -Gleichgewichtsphase eines modellierten $\text{Cr}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ -Systems (Reflex-Markierungen an 2θ -Achse) [99]. Se037 zeigt einen verbreiterten und zum Teil gespaltenen Reflex bei $71,5^\circ$, der auf Bestandteile mit kleineren Gitterparametern hindeutet und in Abbildung 32 vergrößert dargestellt ist. Dieser als Fronting bezeichnete Effekt trat ebenfalls bei Se15 auf, zeigte dort jedoch Anteile tendenziell größerer Gitterparameter. Vereinzelte Reflexe bei 25° sowie 29° deuten auf Verunreinigungen durch elementares Se hin. Se037 zeigte keine Se-Verunreinigungen, lässt sich jedoch bezüglich der Gitterparameter eher Cr_2S_3 als $\text{Cr}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ zuordnen; die Gitterparameter erscheinen im Vergleich zu letzterem zu groß (s. Tendenz zu größeren Beugungswinkeln).

Sowohl Se15 als auch Se037 zeigten verbreiterte Reflexe (s. Detailausschnitte in Abbildung 33), die auf eine inhomogene Zusammensetzung des untersuchten Materials hindeuten. Der *Fronting*-Effekt trat in beiden Proben auf, führte bei Se15 jedoch lediglich zu einer leichten Verbreiterung, während der $(4\bar{2}6)/(4\bar{2}6)$ -Reflex eine deutliche Verbreiterung sowie einen teilgespaltenen Reflex zeigte. Abbildung 34 zeigt einen detaillierten Ausschnitt des entsprechenden Reflexes, anhand dessen sich der *Fronting*-Effekt erklären lässt. Hierzu wurde ein Gemisch aus verschiedenen Phasen simuliert (Rot, Blau, Grün), die aufgrund einer abweichenden Zusammensetzung von der Zielstöchiometrie kleinere Gitterparameter aufweisen und die Reflexposition somit zu einem höheren Beugungswinkel verschieben. Die rot dargestellte Komponente 1 zeigt einen mehrheitlichen Anteil der Zielstöchiometrie, während ebenfalls Anteile leicht erhöhter Gitterparameter enthalten

sind, die den Sattelpunkt rechts des Hauptreflexes verursachen. Werden sämtliche, zusätzliche Phasen zusammengefasst, ergibt sich die in Magenta dargestellte Summenkurve – die wiederum dem Verlauf der experimentellen sehr nahe kommt.

Im Falle von Se15 fielen sowohl die Gitterparameter als auch die Anteile der Fremdphasen mit abweichender Zusammensetzung gering aus; die größeren Gitterparameter führten zu einem leichten Fronting und einer Verschiebung hin zu einem niedrigeren Winkel.

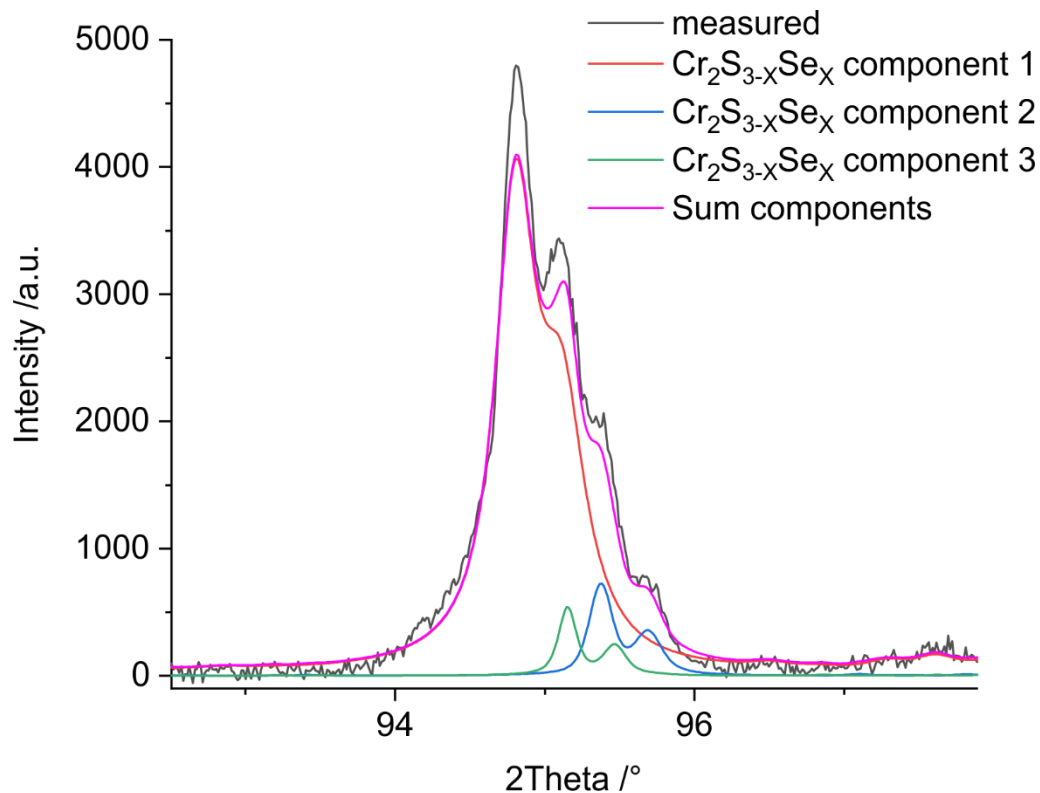


Abbildung 34: Detailausschnitt des in Abbildung 33 gezeigten $(4\overline{2}6)/(4\overline{2}6)$ -Reflexes von $\text{Cr}_2\text{S}_{2.625}\text{Se}_{0.375}$ (Se037). Die schwarze Kurve stellt das experimentelle Messergebnis des Phasengemisches dar. Rote, blaue und grüne Komponenten zeigen jeweils Minderheitsphasen, deren Zusammensetzung von der Hauptstruktur abweicht und die in diesem Fall in unterschiedlichem Maße verkleinerte Gitterparameter aufweisen (kleinere Parameter entsprechen höheren Beugungswinkeln). Die Violette Kurve ergibt sich aus der Summe aller abweichenden Einzelkomponenten und zeigt eine prinzipielle Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Anhang V – Synthese und Kompaktierung NiCr_2S_4

Die Ausgangsprobe des Ni-Cr-S-Systems (intern CAU-SPS-CrCh-009) wurde von A.-L. Hansen im Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel synthetisiert. Hierbei wurden gemäß der Zielzusammensetzung $(\text{Ni,Cr})_2\text{S}_3$ 1,039 g einer Ni-Cr-Legierung (50:50-Mischung mit Partikelgröße 0,2-0,4 mm, Balzers) sowie 0,9612 g elementaren Schwefels eingewogen (99,999 %, Alfa Aesar).

Die Synthese fand unter Argonatmosphäre in einer Quarzglasampulle statt. Diese wurde mit einer Heizrate von 25 K/h auf 1298 K erhitzt und 3 Tage bei diesen gehalten, die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte durch Abschalten des Ofens in ca. 300 min.

XRD lieferte für die Zusammensetzung des Sinterprodukts ein Phasengemisch aus NiS_2 , NiS , $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{2.5}\text{S}_4$, Cr_2S_3 sowie elementaren Resten von S.

Die Sinterung des Phasengemischs erfolgte durch H. Becker der AG Leineweber, Bergakademie Freiberg. Dabei wurde das Rohpulver in einer Graphitmatrize eingespannt und mit einer Heizrate von 100 K/min über gepulsten Gleichstrom auf 1298 K erhitzt. Bei einem Druck von 8 kN wurde das Material für 10 min gesintert und anschließend abgebrochen, da die Stempelbewegung als zu stark erschien und deutliche Schwefelreste an der Matrize erkennbar waren. Die hohe Bewegung des Stempels deutet auf eine Phasenumwandlung hin oder wurde durch den Verlust des Schwefels verursacht.

Eine Wiederholung der Sinterung mit gleicher Vorprozedur (intern CAU-SPS-CrCh-010) erforderte keinen Abbruch.

Die nach der Sinterung erneut durchgeführte XRD zeigte verbreiterte Reflexe; die Zusammensetzung konnte auf diverse $\text{Ni}_x\text{Cr}_{3-x}\text{S}_4$ -Phasen unterschiedlicher Zusammensetzungen sowie Spuren von Ni_3S_4 eingegrenzt werden; andere vor der Sinterung festgestellte Fremdphasen wurden nicht gefunden.

Weitere Details sowie ein Vergleich der Röntgendiffraktogramme vor und nach der Sinterung finden sich im ESI von ^[36].

Anhang VI – Thermische Leitfähigkeit von Ni-Cr-S

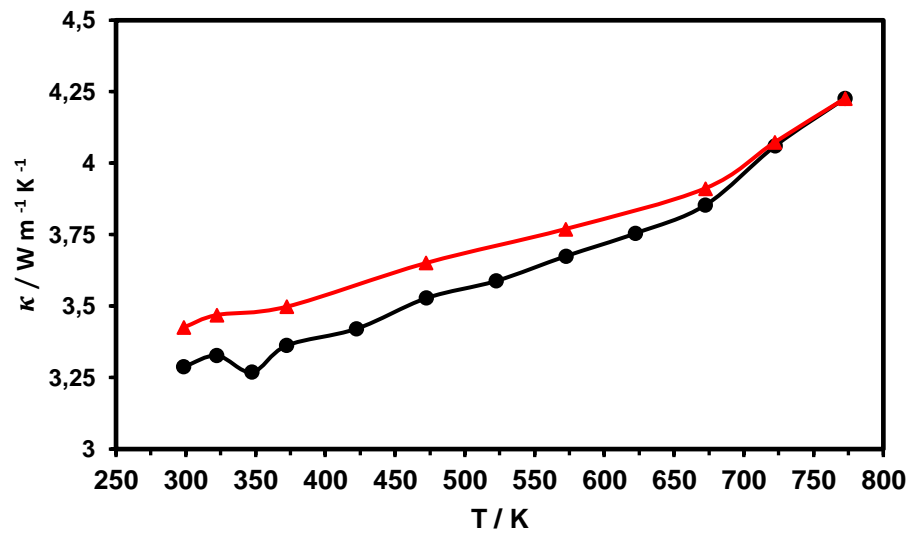


Abbildung 35: Temperaturabhängig gemessene, thermische Leitfähigkeit des entmischten Ni-Cr-S-Systems während des Heizens (schwarz) und Abkühlens (rot). Bei Raumtemperatur betrug die thermische Leitfähigkeit $3,29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, während der Höchstwert von $4,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bei 775 K erreicht wurde. Entnommen aus ^[36], ESI und ursprünglich veröffentlicht durch die Royal Society of Chemistry.

Anhang VII – STEM-EDX Elementverteilungen $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

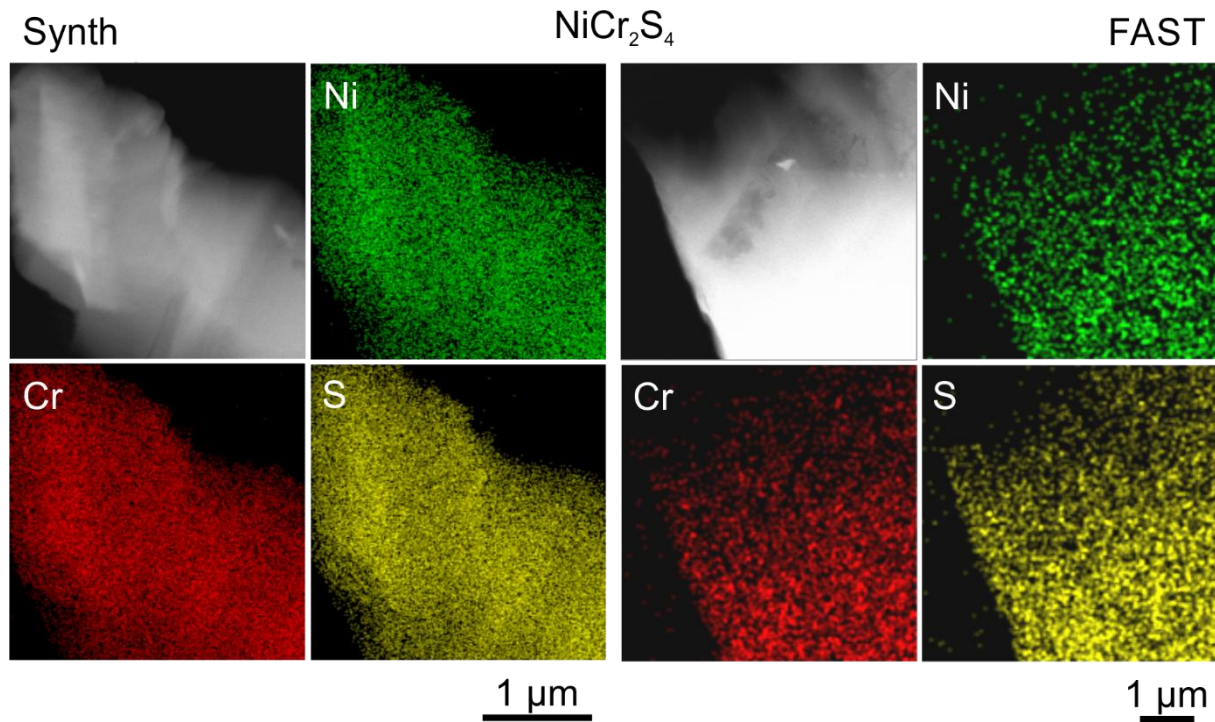


Abbildung 36: STEM-EDX-Elementverteilungen von NiCr_2S_4 nach Synthese (Synth) und FAST-Kompaktierung (FAST). Sowohl das untersuchte Pulver des Syntheseprodukts als auch der konventionell präparierte Pressling erscheinen homogen; die Elementverteilungen zeigen keine deutlichen Spuren einer Entmischung.

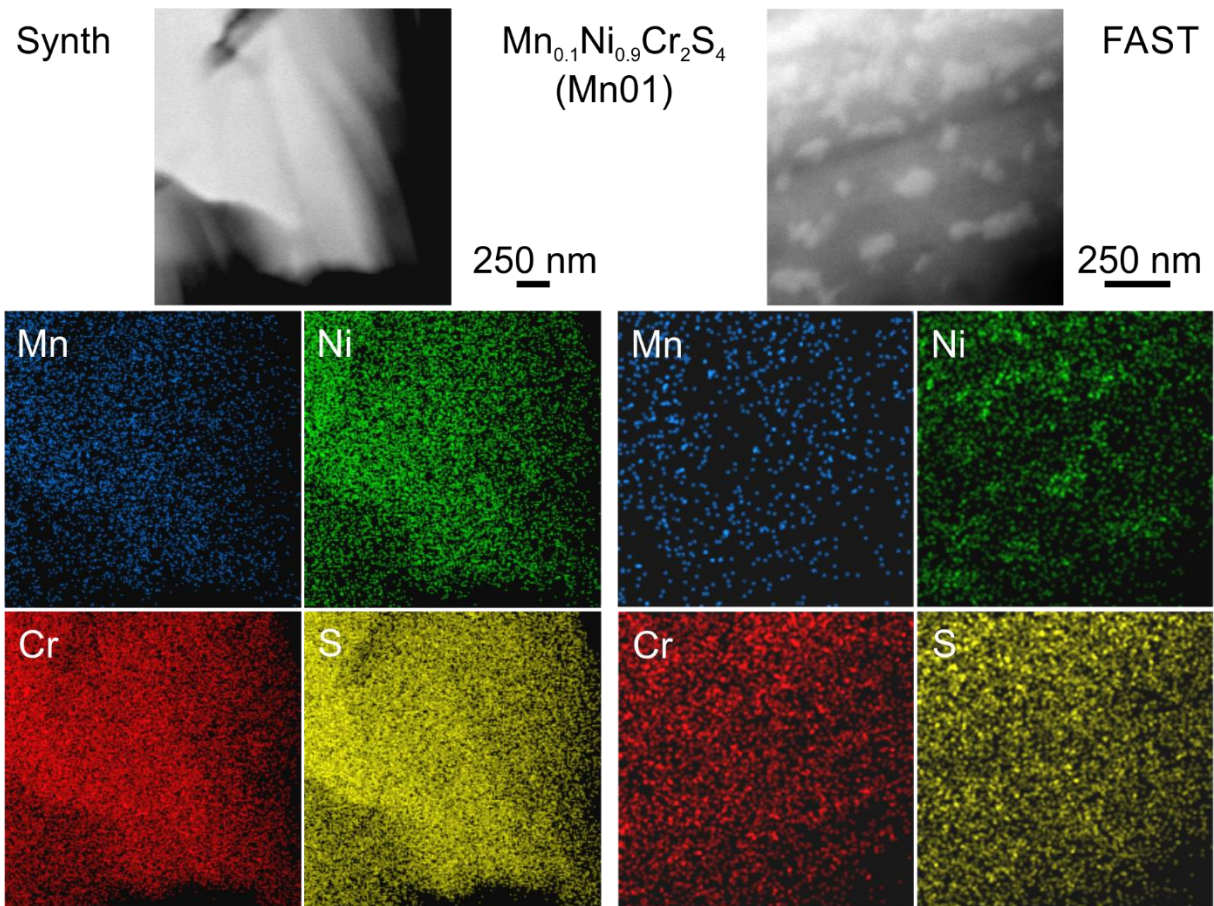


Abbildung 37: STEM-EDX-Elementverteilungen von $\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ nach Synthese (Synth) und FAST-Kompaktierung (FAST). Im als Pulver untersuchten Syntheseprodukt zeigten sich keine Entmischungen, die Elementverteilung erschien homogen. Die konventionell präparierte Probe nach der Kompaktierung zeigte deutliche Entmischungen mit im Z-Kontrast hell erscheinenden Partikeln in einer dunklen Matrix. Die hellen Partikeln zeigten in der Elementverteilung einen erhöhten Ni- und leicht reduzierten Cr-Gehalt, während S weiterhin homogen verteilt war. Mn konnte lediglich in der dunkel erscheinenden Matrix nachgewiesen werden und erschien aus den Ni-reichen Partikeln verdrängt.

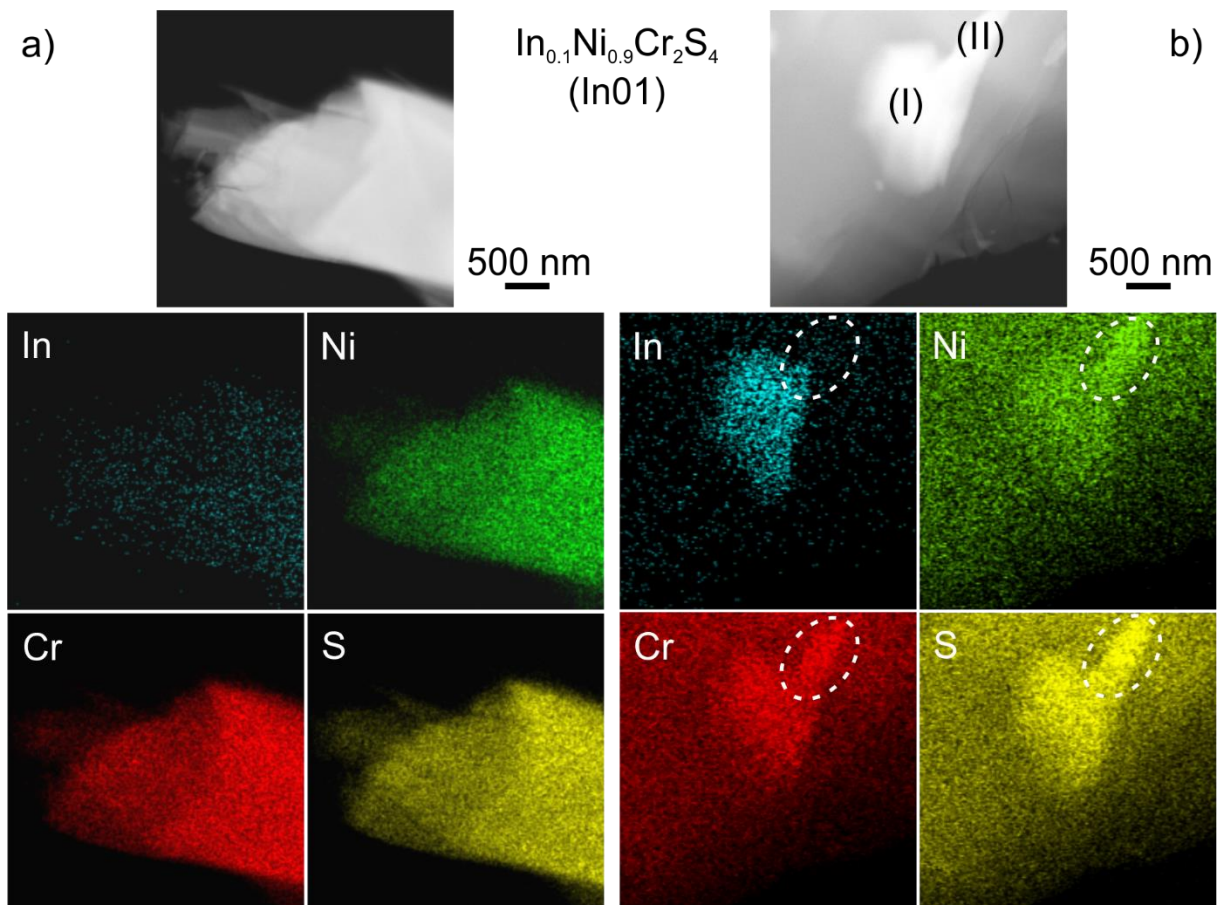


Abbildung 38: STEM-EDX-Elementverteilungen von $\text{In}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ nach der Synthese. Partikel ähnlich dessen in a) machten den Großteil der Probenmenge aus und enthielten, wie Tabelle 11 zu entnehmen, lediglich Spuren an In, unterhalb eines at%. Vereinzelt ließen sich Partikel wie in b) finden, die in einer zunächst ähnlich zu a) homogen erscheinenden Matrix Ausscheidungen hellen Z-Kontrasts aufwiesen. Wie in Tabelle 11 zu sehen, wichen die Zusammensetzung des Hauptpartikels von derer in a) ab; so wurden im Vergleich höhere S- und Ni-Gehalte gefunden, während der Cr-Anteil geringer ausfiel. Die hell erscheinende Ausscheidung zeigte einen erhöhten In-Anteil, der jedoch nicht auf eine elementare Ausscheidung, sondern eine In-reiche Fremdphase hindeutete (I). Der ebenfalls hell im Z-Kontrast erscheinende Auswuchs (II) wies entgegen seiner Erscheinung eine Zusammensetzung auf, die im Wesentlichen derer der Matrix entsprach.

Tabelle 11: STEM-EDX-Ergebnisse der Entmischungen in Abbildung 38. a) stellt dabei die Summenquantifizierung des gesamten Partikels in Abbildung 38a dar. Die übrigen Werte zeigen jeweils das Summenspektrum des Partikels in b), die Zusammensetzung der hell erscheinenden Ausscheidung (I) sowie des seitlichen Auswuchses (II), der in den Elementverteilungen mit gestrichelter Linie markiert ist.

Verbindung	Element [at%]			
	In	Ni	Cr	S
a) In01, Summe	0	12	32	56
b) In01, Summe	1	10	28	61
b) In01, Partikel (I)	3	10	27	60
b) In01, Partikelteil (II)	0	11	27	62